

Auswertung kinetischer Effekte bei Widerstandsmessungen
und kalorimetrischen Messungen an Sorptionssystemen

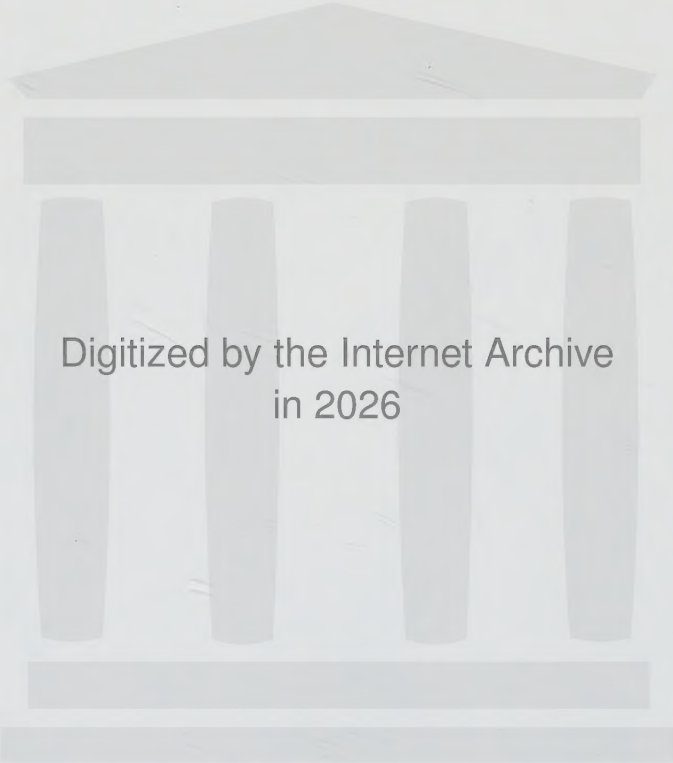
von

Christian Pluntke

aus

Bad Kissingen

1979
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Auswertung kinetischer Effekte bei Widerstandsmessungen und kalorimetrischen Messungen an Sorptionssystemen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Christian Pluntke

aus

Bad Kissingen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Eürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:	26.10.1979
Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. H. Wegener
Erstberichterstatter:	Professor Dr. G. Wedler
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. J. Heidberg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 1977 bis Juli 1979 im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein großes Interesse an ihrem experimentellen Fortgang sowie für die zahlreichen Diskussionen bei der Interpretation der Ergebnisse.

Bedanken möchte ich mich auch bei den technischen Angestellten, ohne deren fachliches Können diese Arbeit nicht so zügig hätte erledigt werden können.

Mein Dank gilt ferner meiner Frau Karin für die Erstellung der Schreibmaschinenfassung der vorliegenden Arbeit.

Inhalt

Seite

Literaturverzeichnis	1
1. Einleitung	5
2. Versuchsanordnung	7
2.1 Bisherige Versuchsanordnung	7
2.2 Änderungen an der Versuchsanordnung	11
2.2.1 Umgestaltung des Kalorimeters	11
2.2.2 Zusätzliche Registrierung langsamer Widerstandsänderungen	11
3. Bestimmung der Filmdicken	12
4. Bestimmung der sorbierten Gasmengen	13
5. Zeitlicher Verlauf des elektrischen Widerstands von Metallfilmen bei der Sorption von Gasen	17
5.1 Vorbemerkung	17
5.2 Schnelle Widerstandsänderung	19
5.3 Langsame Widerstandsänderung	22
5.3.1 Vorbemerkung	22
5.3.2 Abhängigkeit vom Gasdruck	23
5.3.3 Ni/H ₂ , Ni/CO, Pd/H ₂ ; Abhängigkeit von der Belegung und der Temperatur	23
5.3.4 Abhängigkeit von der Geometrie	24
5.3.5 Einfluß der Filmeigenschaften	27
5.3.6 Ergebnis	30
6. Eichungen des Kalorimeters	31
6.1 Eichmethoden	31
6.2 Auswertung der Eichkurven	32
6.3 Ergebnisse	36
6.3.1 Wärmekapazität C	39
6.3.2 Wärmeaustausch Zelle - Thermostat	40
7. Zeitlicher Verlauf der Kalorimetertemperatur bei der Sorption	41
7.1 Kleine Belegungen, niedrige Gasdrucke	41
7.2 Verringerung ₄ störender Wärmeleitungseffekte bei Drucken > 10 ⁻⁴ Pa	41
8. Methoden zur Auswertung des Temperaturverlaufs im Kalorimeter bei der Sorption	48
8.1 Integrale Auswertmethode	49
8.2 Annahme einer Kinetik 1. Ordnung	51

8.3 Elovich- und Bangham-Gleichungen	53
8.4 Neuer kinetischer Ansatz	56
8.4.1 Modell und mathematische Beschreibung	56
8.4.1.1 Teilchenzahlen	56
8.4.1.2 Temperaturverlauf	64
8.4.2 Einfluß der Parameter k_s , k_1 , q_1 , q_2 auf den durch Gl. /57/ gegebenen Temperaturverlauf	66
8.4.3 Bestimmung der Sorptionswärmen durch Simulation des gemessenen Temperaturverlaufs	71
8.4.3.1 Methode, Genauigkeit, Grenzen des Modells	71
8.4.3.2 Beispiele	73
9. Versuch der Korrelation des Temperaturverlaufs und des Widerstandsverlaufs bei der Sorption	76
9.1 Übertragung des in Kap. 8.4 entwickelten Folgereaktionsmodells auf den zeitlichen Widerstandsverlauf	76
9.2 Darstellung des durch Gl. /68/ beschriebenen Widerstandsverlaufs	79
9.3 Vergleich der gemessenen und der berechneten Widerstandsverläufe	79
10. Belegungsabhängigkeit der Sorptionswärmen und des elektrischen Widerstands im Vergleich zu früheren Untersuchungen	83
10.1 Pd/H ₂ bei 273 K	83
10.2 Pd/H ₂ bei 77 K	90
10.3 Andere Systeme und Ausblick	95
11. Zusammenfassung	98

Literaturverzeichnis

- (1) W. Zielenkiewicz
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 14 (1966) 583,
589
- (2) J. Madejski
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 16 (1968) 279,
283
- (3) S. Černý und V. Ponec
Catalysis Rev. 2 (2) (1968) 249
- (4) W. Zielenkiewicz
Proc. 1st Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics,
Warsaw (1969)
- (5) E. Margas, A. Zielenkiewicz und W. Zielenkiewicz
Proc. 1st Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics,
Warsaw (1969)
- (6) S. Černý, V. Ponec und L. Hládek
J. Chem. Thermodynamics 2 (1970) 391
- (7) L. Hládek, S. Černý und L. Gettl
Collect. czechoslov. chem. Commun. 36 (1971) 1709
- (8) S. Randzio und W. Zielenkiewicz
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 24 (1976) 323
- (9) S. Randzio
J. Phys. L 11 (1978) 145
- (10) E. Utzig und W. Zielenkiewicz
Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. sci. chim. 26 (1978) 233
- (11) G. Wedler
Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M.) 24 (1960) 73
- (12) G. Wedler und H. Strothenk
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70 (1966) 214
- (13) F. J. Bröcker und G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 87
- (14) G. Wedler, F. J. Bröcker, G. Fisch und G. Schroll
Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M.) 76 (1971) 212
- (15) G. Wedler und G. Fisch
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 76 (1972) 1160
- (16) G. Wedler und G. Schroll
Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M.) 85 (1973) 216

- (17) G. Wedler, H. Papp und G. Schroll
Surface Sci. 44 (1974) 463
- (18) K. P. Geuß
Dissertation, Erlangen (1974)
- (19) K. G. Colb
Dissertation, Erlangen (1977)
- (20) G. Wedler
Adsorption, Ch. T., Verlag Chemie (1970)
- (21) P. Löchner
Dissertation, Erlangen (1977)
- (22) G. Schroll
Dissertation, Erlangen (1972)
- (23) M. Ritter
Dissertation, Erlangen (1976)
- (24) F. J. Bröcker
Dissertation, Hannover (1967)
- (25) R. Becker
Theorie der Wärme, Heidelberger Taschenbücher 10,
Springer-Verlag (1966)
- (26) H. Reichenberger
Dissertation, Erlangen (1970)
- (27) J. Fries und H. Getrost
Organische Reagenzien für die Spurenanalyse, E. Merck,
Darmstadt (1975)
- (28) A. K. Majumdar und M. M. Chakkraburttty
Anal. Chim. Acta 19 (1958) 372
- (29) D. F. Klemperer und F. S. Stone
Proc. Roy. Soc. (London) A 243 (1957) 375
- (30) Datenblatt zum Ionisationsmanometer IM 41, Gebrauchs-
anweisung 658, E. Leybolds Nachfolger, Köln-Bayental
(1966)
- (31) A. Mörtel
Private Mitteilung, Erlangen (1979)
- (32) G. Wedler, K. P. Geuß, K. G. Colb und G. M^CElhiney
Appl. Surface Sci. 1 (1978) 471
- (33) G. Wedler, K. G. Colb, G. M^CElhiney und W. Heinrich
Appl. Surface Sci. 2 (1978) 30

- (34) O. Beeck, W. A. Cole und A. Wheeler
Disc. Faraday Soc. 8 (1950) 314
- (35) R. Suhrmann, G. Schumicki und G. Wedler
Z. Naturforsch. 19a (1964) 1208
- (36) Bronstein-Semendjajew
Taschenbuch der Mathematiker, 11. Auflage, Verlag
Harri Deutsch Zürich-Frankfurt/M. (1971) 336, 391
- (37) E. R. S. Winter
J. Catalysis 4 (1965) 134
- (38) G. C. Bond
Catalysis by Metals, Academic Press, London-New York
(1962)
- (39) W. H. Weinberg und R. P. Merrill
Surface Sci. 33 (1972) 493
- (40) M. Fouad
Dissertation, Hannover (1963)
- (41) H. Wenzel
Dissertation, Hannover (1968)
- (42) R. Suhrmann
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 804
- (43) G. Wedler und M. Fouad
Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M.) 40 (1964) 1
- (44) W. M. H. Sachtler und G. I. H. Dergelo
Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M.) 25 (1960) 69
- (45) P. Wißmann
Habilitationsschrift, Erlangen (1972)
- (46) R. V. Bucur, M. Paşcalău und V. Mecea
Rev. Roumaine de Physique 17 (1972) 7
- (47) R. V. Bucur
Rev. Roumaine de Physique 19 (1974) 8
- (48) R. V. Bucur, E. Indrea, V. Mecea und I. Iug
4th Meeting on General and Appl. Phys. Chem., Bukarest
(1974) 103
- (49) V. Mecea und R. V. Bucur
J. Phys. E 7 (1974)
- (50) H. Conrad, G. Ertl und E. E. Latta
Surface Sci. 41 (1974) 435

- (51) P. R. Norton und P. J. Richards
Surface Sci. 44 (1974) 129
- (52) A. Couper und C. S. John
J. C. S. Faraday Trans. (1977) 326
- (53) G. Wedler und R. Chander
Thin Solid Films, im Druck
- (54) G. Alshorachi
Dissertation, Erlangen (1979)
- (55) M. Whaba und C. Kemball
Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 1351
- (56) E. Rideal und F. Sweett
Proc. Roy. Soc. A 257 (1960) 291
- (57) D. Brennan und F. H. Hayes
Trans. Faraday Soc. 60 (1964) 589
- (58) K. Christmann, O. Schober, G. Ertl und M. Neumann
J. chem. Physics 60 (1974) 4528
- (59) K. Christmann, R. J. Brehm, G. Ertl, M. A. van Hove
und W. H. Weinberg
J. chem. Physics 70 (1979) 4168
- (60) W. Heinrich
Dissertation, Erlangen (1978)
- (61) J. Ertel
Dissertation, Erlangen (1978)
- (62) Z. Priel
J. Phys. E 11 (1978) 27
- (63) R. Suhrmann und G. Wedler
Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959)
748

1. Einleitung

Durch den Einsatz moderner Meßmethoden wie LEED, AES, UPS, XPS, etc. zum Studium von Adsorptionsprozessen gelingt es in zunehmendem Maße, Informationen über die Wechselwirkung der adsorbierten Teilchen untereinander und mit den Festkörperoberflächen zu gewinnen.

Jedoch eignen sich gerade für die Aufklärung von Adsorptionseffekten an polykristallinen Metallfilmen in besonderem Maße auch Widerstandsmessungen und kalorimetrische Untersuchungen. Die Konkurrenzfähigkeit der Kalorimetrie gegenüber den oben genannten "direkteren" Untersuchungsmethoden kann jedoch nur gewahrt werden, wenn die Meßgenauigkeit gesteigert und das Verstehen der im Kalorimeter ablaufenden Wärmetransportprozesse erweitert wird.

Dazu gibt es bereits erfolgversprechende Entwicklungen (1 - 10). Man wird dann in der Lage sein, außer Informationen über die Energetik von Sorptionsprozessen auch präzisere Vorstellungen über die Kinetik zu erhalten.

Kinetische Effekte bei der Sorption sollten sich auch im zeitlichen Verlauf des elektrischen Widerstands der Metallfilme widerspiegeln. Deswegen ist die gleichzeitige Messung des Widerstands als sinnvolle Ergänzung zur Kalorimetrie zu sehen.

Bereits zahlreiche Adsorptionssysteme wurden mit Hilfe des von Wedler (11) entwickelten sphärischen isoperibolen Kalorimeters untersucht (11 - 19).

Da sich die damit ermittelten Adsorptionswärmen teilweise von denen anderer Autoren unterscheiden (z. B. Ni/H₂ (20, 29, 34, 55 - 57)), stellte sich schon früher die Frage, ob dies nur an den schlechteren Vakuumbedingungen jener Autoren lag (20), oder ob die Ursache möglicherweise in der unterschiedlichen Form der verwendeten Kalorimeter und der Eichmethodik zur Bestimmung der charakteristischen Kalorimeterkonstanten zu sehen ist (6).

Aber auch die Kinetik, die der rechnerischen Auswertung des Temperaturverlaufs zur Bestimmung der Adsorptionswärmen

zu Grunde gelegt wird, könnte die Größe der Adsorptionswärmen beeinflussen.

Bisher gibt es nur wenige kinetische Ansätze, mit Hilfe derer versucht wurde, den Temperaturverlauf bei der Adsorption zu beschreiben.

Am häufigsten wurde eine Kinetik 1. Ordnung, seltener wurden die halbempirischen Bangham- und Elovichgleichungen (3, 6) für die Auswertungen zu Grunde gelegt.

Gerade die Adsorption von CO an Eisen (33) und die von Wasserstoff an Palladium (21) zeigen ein Temperaturverhalten, welches auf kompliziertere kinetische Prozesse hinweist:

Der Abkühlprozeß dauert wesentlich länger als auf Grund herkömmlicher Eichmethoden (12) erwartet wird.

Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, nach einer Überprüfung des verwendeten sphärischen Kalorimeters auf technische Unzulänglichkeiten, den Temperaturverlauf und den Widerstandsverlauf bei Sorptionsprozessen zu verfolgen.

Ein verbesserter Ansatz zur Beschreibung der Kinetik der Adsorption soll in die Lage versetzen, den Temperaturverlauf exakt zu simulieren, um daraus die Sorptionswärmen genauer bestimmen zu können.

Es soll versucht werden, mit Hilfe dieses Ansatzes auch den Widerstandsverlauf wiederzugeben.

2. Versuchsanordnung

2.1 Bisherige Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung zur Messung des Widerstands und der Temperatur bei der Sorption von Gasen an unter UHV-Bedingungen aufgedampften Metallfilmen entspricht im wesentlichen der von Wedler und Strothenk (11, 12) angegebenen.

Die Untersuchungen fanden an der von Löchner (21) verwendeten Apparatur statt. Auch die Erzeugung des UHV, die Aufdampftechnik der Filme, sowie die Meßtechnik entsprechen im wesentlichen denen von Löchner (21). Deshalb soll nur in einem kurzen Überblick auf diese Themen eingegangen werden:

Abb. 1 zeigt die UHV-Apparatur im Blockdiagramm:

Die als Meßzelle dienende Kalorimeterkugel K und der sie umgebende Kalorimetermantel MK sind an zwei getrennte Pumpkreise angeschlossen und können zur Messung über verschiedene Ventile von diesen abgetrennt werden.

Die Zugabe des Adsorptivs auf den auf die Kalorimeterkugel K mit einer Wendel W aufgedampften Metallfilm kann auf zwei Arten erfolgen:

- a) über einen Ampullenrechen AR, der schon die entsprechenden Mengen des Adsorptivs in 10 bis 20 Ampullen enthält (1 Ampulle $\hat{=}$ 1/10 - 1/20 Monoschicht)
- b) im Falle des Wasserstoffs als Adsorptiv:
Der Wasserstoff diffundiert durch Beheizen des Palladium-Röhrchens Pd aus einem externen Vorratsgefäß in die Apparatur, wo er in die "internen" Gasvorratskolben GV₁ oder GV₂ geleitet werden kann. (Der Gasdruck wird mit dem McLeod-Manometer ML gemessen.) Von dort aus kann er über die aus jeweils drei manometrischen Quecksilberventilen (V₂, V₃, V₄) und (V₄, V₅, V₆) gebildeten Pipetten dosiert zur Meßzelle K strömen.

Mit dem Ionisationsmanometer IM wird der Gasdruck im Bereich von 10^{-8} Pa bis 10^{-1} Pa bestimmt.

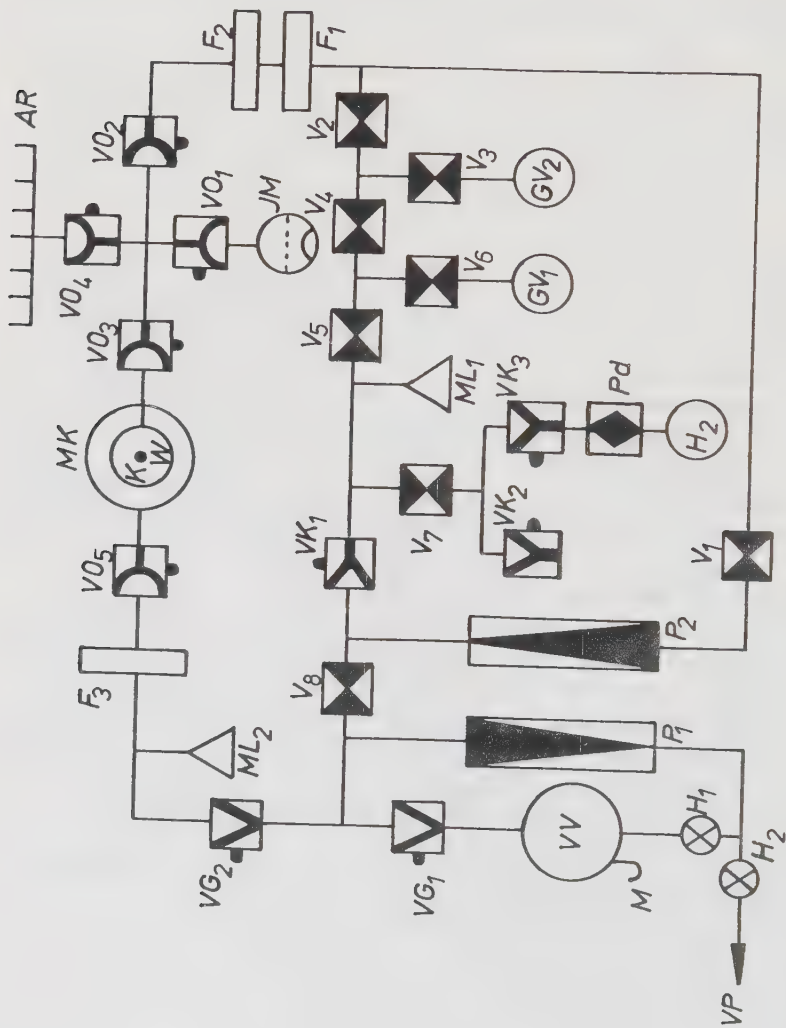


Abb. 1: UHV-Apparatur im Blockdiagramm

VV Vorvakuumkolben
W Aufdampfwendel

AR Ampullenrechen

F Kühlfallen

GV Gasvorrats-
kolben

H Schliffhahn

IM Ionisations-
manometer

K Kalorimeter-
kugel

M Hg-Manometer

MK Kalorimeter-
mantel

ML McLeod-Mano-
meter

P Hg-Diffusions-
pumpe

Pd beheizbares
Palladium-
röhrchen

V manometr. Hg-
ventil

VG Hg-gedichtetes
Glockenventil

VK Hg-gedichtetes
Kegelschliffventil

VO Kugelschliffventil

VP Ölrotationspumpe

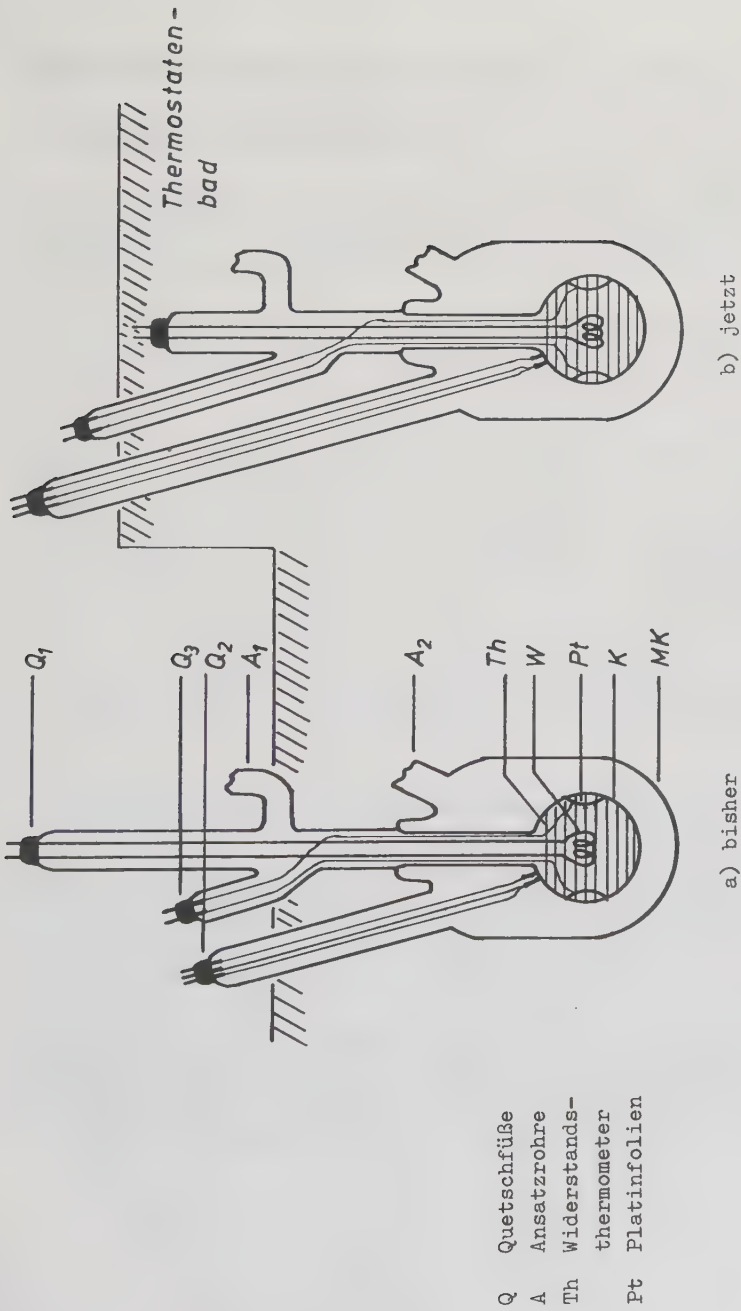


Abb. 2: Darstellung des Kalorimeters

Das Kalorimeter ist in der Form, wie es bisher verwendet wurde (11 - 21), nochmals in Abb. 2a dargestellt:

Der Kalorimetermantel MK wird über den Ansatz A_2 , die Kalorimeterkugel K über A_1 evakuiert.

Für Sorptionsuntersuchungen bei 77 K wird im Kalorimetermantel ein Wasserstoffdruck von 1 - 4 Pa erzeugt. Das Gas wird durch das Kugelschliffventil VO_5 von der übrigen Apparatur abgetrennt.

Die Stromzufuhr zum Glühen der Aufdampfwendel W erfolgt über zwei beglaste Wolframsteher, die über den Quetschfuß Q_1 aus der Zelle herausführen.

Auf die Innenwand der Kalorimeterkugel sind zwei Platinkontaktfolien Pt aufgeschmolzen. Von dort führen 0,1 - 0,2 mm dicke Platindrähte zum Quetschfuß Q_3 . Über diesen kann mittels einer Brückenschaltung unter Berücksichtigung der Zuleitungsdrähte der elektrische Widerstand des Films bestimmt werden und bei den Sorptionsprozessen auch zeitlich verfolgt werden.

Durch impulsförmige Stromzufuhr über Q_3 zum Metallfilm kann außerdem das Temperaturverhalten des Kalorimeters und damit dessen Wärmekapazität und Abkühlkonstante ermittelt werden (Kap. 6).

Das Widerstandsthermometer Th besteht aus bifilar beglastem 0,011 mm starkem Wolframdraht, der auf die Außenwand der Kalorimeterkugel aufgeschmolzen ist.

Die Änderung der Temperatur und damit des Thermometerwiderstands wird in bekannter Weise in einer Dreipunkt-Brückenschaltung gemessen. Deshalb führen drei Pt-Drähte zum Quetschfuß Q_2 , an den die elektrische Registriereinrichtung angeschlossen wird (21).

Durch impulsförmige Änderung der Spannung am Widerstandsthermometer und des daraus resultierenden Temperaturverhaltens des Kalorimeters lassen sich ebenfalls die Wärmekapazität und die Abkühl- (Erwärmungs-) Konstante ermitteln (Kap. 6).

2.2 Änderungen an der Versuchsanordnung

2.2.1 Umgestaltung des Kalorimeters

Wie in Kap. 7 noch genauer beschrieben werden wird, eignet sich das Kalorimeter, so wie es in Abb. 2a dargestellt ist, nicht zur Bestimmung der Sorptionswärmen bei 273 K und höheren Gasdrucken ($p > 10^{-4}$ Pa):

Das als Thermostatenbad verwendete Eiswasser darf die Kontakte der Quetschfüße Q_2 und Q_3 nicht benetzen, da sonst die Widerstandsmessungen verfälscht würden (hauptsächlich der Thermometerwiderstand). Auch Kondenswasser würde störend wirken. Auf Grund dieser Tatsache liegen der Quetschfuß Q_1 und ein großer Teil des Glasrohres mit den Wendelstehern bei der in Abb. 2a dargestellten Zelle ebenfalls außerhalb des Thermostatenbads. Bei höheren Gasdrucken wird deshalb über den Quetschfuß Q_1 , die Wendelsteher, die Wendel und schließlich das Gas Wärme von außen zum Metallfilm transportiert. Die Wärmeentwicklung bei der Adsorption wird durch diesen Effekt überlagert. Deshalb wurde das Kalorimeter derart umgestaltet, daß auch der Quetschfuß Q_1 und die Wendelsteher vollständig die Temperatur des Thermostatenbads annehmen können (Abb. 2b).

2.2.2 Zusätzliche Registrierung langsamer Widerstandsänderungen

Die Widerstandsänderung bei der Sorption wird über die Meßbrücke mit einem Schreiber aufgezeichnet, üblicherweise mit einer Geschwindigkeit von 4 mm/s (240 mm/min), um die "schnellen" Sorptionsprozesse beobachten zu können (Kap. 5.1).

Um zusätzlich "langsame" Widerstandsänderungen, die sich an die "schnellen" Widerstandsänderungen anschließen, verfolgen zu können, wird ein zweiter Schreiber (Kipp Mikrograph Bd 5) mit einem Vorschub von 5 mm/min zum ersten parallel geschaltet (Kap. 5.2).

3. Bestimmung der Filmdicken

Die aufgedampften Nickel- und Palladiumfilme werden mit Salzsäure bzw. Königswasser aus den Meßzellen herausgelöst.

Die Masse wird spektralphotometrisch bestimmt (27, 28).

Die Analysengenauigkeit ist besser als 5 %.

Aus der Masse m , der Dichte ρ des kompakten Materials und der Filmfläche F wird die Filmdicke d gemäß

$$d = \frac{m}{F \cdot \rho}$$

bestimmt.

Da die Dichte, vor allem dünner Filme, sich von der des kompakten Materials unterscheiden könnte, und die Oberflächenrauigkeit der Filme nicht berücksichtigt wird, kann die "wahre" Schichtdicke von der analytisch bestimmten Schichtdicke abweichen.

4. Bestimmung der sorbierten Gasmengen

Abb. 3 zeigt schematisch das Gasvorratsvolumen V_V , die Dosierpipette V_P , sowie den Meßteil (Sorptionsvolumen) V_S .

Die Gaszufuhr erfolgt durch Füllen der Pipette mit Gas aus dem Vorratsvolumen und anschließender Expansion des Gases aus der Pipette in das Sorptionsvolumen.

Die Bestimmung der sorbierten Teilchenzahlen erfordert außer der Kenntnis der verschiedenen Volumina auch die des Temperaturprofils im Gasvorrats- und Meßteil.

Die Temperatur des Gasvorrats liegt einige Kelvin über der Zimmertemperatur, da die Vorratskolben GV_1 und GV_2 der ständigen Wärmeentwicklung durch die Quecksilberdiffusionspumpen ausgesetzt sind.

Das Sorptionsvolumen setzt sich aus verschiedenen temperierten Teilvolumina zusammen: den sich auf Zimmertemperatur befindlichen Leitungen V_Z , den mit flüssigem Stickstoff eingekühlten Kühlfallen V_F sowie der sich auf Thermostatentemperatur befindlichen Kalorimeterzelle (mit einem Teil der Zuführungen) V_K .

Der Anfangsdruck p_{ML}^0 des Gases im Vorratsvolumen wird mit dem McLeod-Manometer bestimmt.

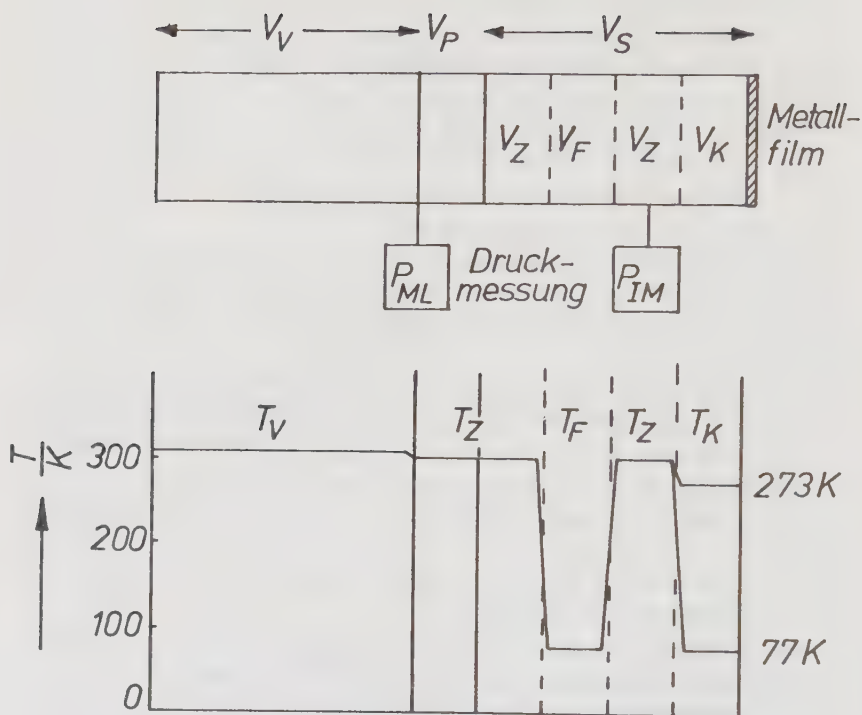
Der Druck p_{IM} im Meßteil wird bei Zimmertemperatur mit dem Ionisationsmanometer IM 41 von Leybold bestimmt.

Durch Eichungen des Ionisationsmanometers gegen das McLeod-Manometer wurde der Korrekturfaktor für Wasserstoff zu $3,9 \pm 3\%$ bestimmt, d. h. der wahre Druck p ergibt sich durch Multiplikation der IM-Anzeige mit 3,9.

Einen gleich hohen Korrekturfaktor erhielt Mörtel (31) mit einem artgleichen IM bei Eichung gegen ein McLeod-Manometer an einer anderen UHV-Apparatur.

(Demgegenüber soll der Korrekturfaktor laut Herstellerangaben für Wasserstoff nur 2,4 betragen (30).)

Da alle Untersuchungen bei niedrigen Drucken stattfinden (10^{-8} Pa bis 10^{-2} Pa; freie Weglänge der Gasmoleküle $\gg$ Gefäßdimensionen), herrschen entsprechend dem molekularen Druckeffekt in den verschieden temperierten Teilvolumina des Meß-



V_V	gesamtes Gasvorratsvolumen mit der Temperatur	T_V
V_P	Gaspipettenvolumen	" T_Z
V_S	Sorptionsvolumen	
V_Z	Leitungen	" T_Z
V_F	Kühlfallen	" T_F
V_K	Kalorimeterzelle	
	+ eingekühlte Leitungen	" T_K

Abb. 3: Schematische Darstellung des Temperaturprofils in Meß- und Gasvorratsteil der Apparatur

teils unterschiedliche Drucke. In erster Näherung sind die Drucke proportional zu den Wurzeln aus den Temperaturen (Knudsen-Relation, z. B. (25)).

Die Temperaturgradienten zwischen den verschiedenen Volumina sollen für die weiteren Auswertungen vernachlässigt werden.

Gemäß dieser Vorüberlegungen läßt sich an Hand von Abb. 3 die Zahl der sorbierten Teilchen pro Zugabe bestimmen:

$$n_j = \underbrace{\frac{p_{ML}^o V_P}{k_B T_V} \left(\frac{V_V}{V_V + V_P} \right)^j}_{A_1} + \underbrace{\frac{V_Z}{k_B T_Z} p_{j-1} + \frac{V_F}{k_B T_F} \left(\sqrt{\frac{T_F}{T_Z}} p_{j-1} \right) + \frac{V_K}{k_B T_K} \left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}} p_{j-1} \right)}_{A_2} - \underbrace{\frac{V_P + V_Z}{k_B T_Z} p_j - \frac{V_F}{k_B T_F} \left(\sqrt{\frac{T_F}{T_Z}} p_j \right) - \frac{V_K}{k_B T_K} \left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}} p_j \right)}_{A_3}$$

k_B Boltzmannkonstante

A_1 Zahl der Teilchen in der Pipette vor der Zugabe j

A_2 Zahl der Teilchen, die sich auf Grund der $(j-1)$ -ten Zugabe noch im Sorptionsvolumen befindet

A_3 Zahl der Teilchen, die sich nach der j -ten Zugabe im Sorptionsvolumen und in der Pipette befindet

Die Formel vereinfacht sich zu:

$$n_j = \frac{p_{ML}^o V_P}{k_B T_V} \left(\frac{V_V}{V_V + V_P} \right)^j - \frac{(p_j - p_{j-1})}{k_B \sqrt{T_Z}} \left(\frac{V_Z}{\sqrt{T_Z}} + \frac{V_F}{\sqrt{T_F}} + \frac{V_K}{\sqrt{T_K}} \right) \quad /1/$$

$\left(- \frac{p_j V_P}{k_B T_Z} \right)$ vernachlässigbar gegen die anderen Ausdrücke

Einen ähnlichen Zusammenhang erhält man, wenn man statt der beschriebenen Zugabemethode den Ampullenrechen verwendet (Kap. 1).

Die Belegung Θ läßt sich bestimmen zu:

$$\Theta = \sum_j n_j / F \quad /2/$$

Die Größe der in Gl. /1/ auftretenden Volumina hängt von der Benutzungsweise der in der Apparatur (Abb. 1) zur Verfügung stehenden Vorratsvolumina, Leitungen und Pipetten ab.

Auch der Einfluß des Quecksilberstands in den Hg-Ventilen sowie im ML-Manometer muß berücksichtigt werden.

Es folgen zwei Beispiele:

- a) V_V setzt sich zusammen aus GV_1 (2257 ml) und dem Volumen zwischen VK_1 , V_7 , V_5 (240 ml): ≈ 2500 ml
 $V_P = 26,7$ ml (V_4 , V_5 , V_6)
 V_Z = Volumen zwischen V_4 , V_3 und den Kühlfallen sowie zwischen den Kühlfallen und dem eingekühlten Meßteil V_K :
 ≈ 1280 ml (GV_2 wird durch V_3 abgetrennt)
 $V_F = 360$ ml (abhängig von der Eintauchtiefe in den flüssigen Stickstoff)
 $V_K = 140$ ml (abhängig von der Eintauchtiefe des Kalorimeters in das Thermostatenbad)
- b) V_V setzt sich zusammen aus GV_2 (2267 ml) und dem Volumen zwischen VK_1 , V_7 , V_6 , V_4 (270 ml); (GV_1 wird durch V_6 abgetrennt): ≈ 2540 ml
 $V_P = 42,3$ ml (V_2 , V_3 , V_4)
 V_Z = Volumen zwischen V_2 und den Kühlfallen sowie zwischen den Kühlfallen und dem eingekühlten Meßteil V_K : ≈ 1240 ml
 $V_F = 360$ ml
 $V_K = 140$ ml

5. Zeitlicher Verlauf des elektrischen Widerstands von Metallfilmen bei der Sorption von Gasen

5.1 Vorbemerkung

Da sich der elektrische Widerstand eines Metalls in sehr charakteristischer Weise mit der Gasbelegung verändert, dient der Widerstandsverlauf häufig als relatives Belegungsmaß. Bei einigen Systemen wie Ni/H_2 , Pd/H_2 zeigt sich im Widerstandsverlauf ein Maximum, das bei etwa einer halben Mono-Adsorptionsschicht liegt.

Widerstandsänderungen bei der Adsorption können an Sorbentien mit einem günstigen Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, z. B. an etwa 10 nm dicken Filmen gemessen werden. Bei Absorptionseffekten, wie im Falle des Pd/H_2 -Systems, spielt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen für die Beobachtbarkeit des für die Absorption charakteristischen Widerstandsverlaufs keine Rolle.

Zusätzliche Aussagen über die Kinetik von Sorptionsprozessen sollen durch die Registrierung und Auswertung des zeitlichen Widerstandsverlaufs gewonnen werden. Dazu ist die Klärung der Frage nötig, durch welche Parameter der zeitliche Verlauf des Widerstands beeinflusst wird.

Abb. 4 gibt einen Überblick über die Zeit-, Belegungs- und Temperaturabhängigkeit des Widerstands bei der Sorption am Beispiel der Systeme Ni/CO , Ni/H_2 , Pd/H_2 .

Dem Pd/H_2 -System (21, 23, 35) und dem Ti/H_2 -System (12) wurde schon in ähnlicher Weise Aufmerksamkeit geschenkt.

Ohne ins Detail zu gehen, fällt sofort auf, daß sich die zeitliche Widerstandsänderung in wenigstens zwei Abschnitte auftrennen läßt: in einen "schnellen" Anteil, der innerhalb weniger Sekunden (≤ 20 s) abgeschlossen ist, und in einen "langsamen" Anteil, der mindestens 10 Minuten dauert, der aber teilweise selbst nach 20 Minuten noch nicht beendet ist.

Zunächst soll die "schnelle" Widerstandsänderung diskutiert werden.



Abb. 4: Kinetik der Widerstandsänderung: schematischer Überblick

5.2 Schnelle Widerstandsänderung

Die Ursache der schnellen Widerstandsänderung ist weitgehend geklärt (12, 22, 23, 24). Hierin spiegelt sich nicht die eigentliche Adsorptions- oder Absorptionskinetik wider. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für den durch Widerstands- oder Druckmessungen beobachtbaren Sorptionsvorgang gilt das Anströmen des Gases von der Pipette über das Zuleitungssystem zum Metallfilm.

Bis zu relativ hohen Belegungen ($\Theta \lesssim 3/4 \Theta_{\text{Mono}}$) wird praktisch sämtliches zugegebenes Gas innerhalb der charakteristischen Zeit, in der sich die schnelle Widerstandsänderung abspielt, adsorbiert, d. h. auch der Gasdruck geht in dieser Zeit wieder auf den Ausgangswert zurück.

Der Anströmvorgang verläuft analog einer Kinetik 1. Ordnung. Wenn man für kleine Zeiten die Folgereaktionen vernachlässigen kann, und wenn man für kleine Belegungen und kleine Zugaben ($1/15 - 1/20 \Theta_{\text{Mono}}$) die Widerstandsänderung proportional zur Teilchenzahländerung setzt, so ergibt sich der zeitliche Widerstandsverlauf wie folgt:

$$\Delta R(t) = \text{const.} (1 - e^{-k_s t}) \quad /3/$$

k_s charakteristische Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses

k_s ist indirekt proportional zum Strömungswiderstand. Da es sich im gegebenen Druckbereich ($10^{-8} - 10^{-2}$ Pa) um Molekularströmungen handelt, sollte k_s demnach indirekt proportional zur Wurzel aus der Molmasse des Gases sein. Dies soll trotz bereits erfolgter Überprüfung (22, 23, 24) nochmals gezeigt werden:

Da die Konstante aus Gl. /3/ im Falle sich anschließender Folgereaktionen nicht identisch mit ΔR^∞ sein muß (Kap. 9.1), läßt sich k_s nicht ohne weiteres aus der Steigung der logarithmischen Auftragung von $(\Delta R^\infty - \Delta R(t))/\Delta R^\infty$ gegen t ermitteln.

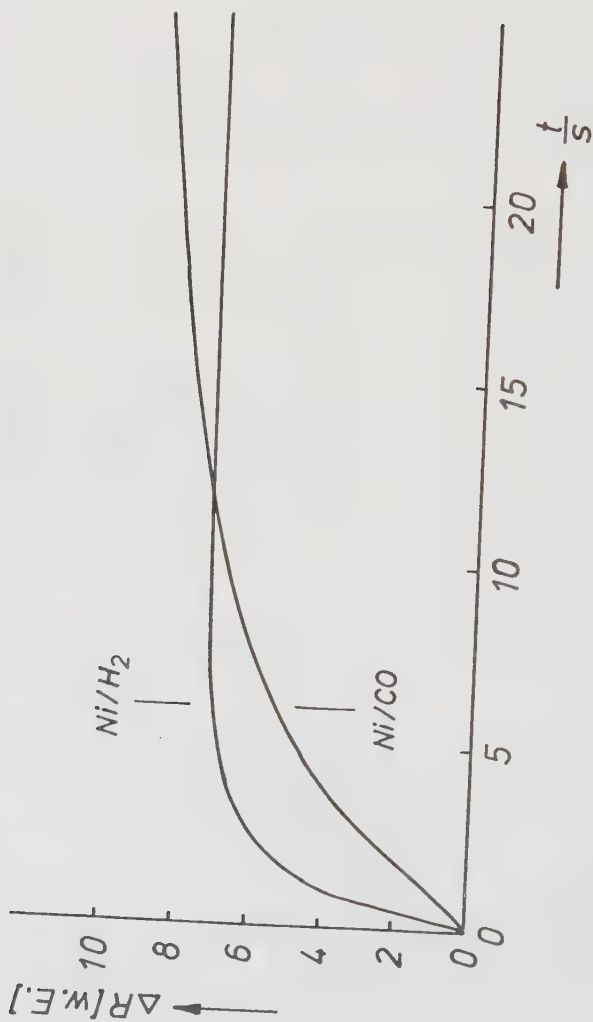


Abb. 5: Kinetik der "schnellen" Widerstandsänderung ($T = 273$ K)

Geeignet für die Bestimmung von k_s ist die Anwendung der Differenzenmethode auf die der Gl. /3/ zu Grunde liegende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \Delta R}{\partial t} = k_s \cdot \text{const.} - k_s \cdot \Delta R \leadsto \frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t}$$

$$\Delta(\Delta R) = k_s \cdot \text{const.} \cdot \Delta t - k_s \cdot \Delta t \cdot \Delta R \quad /4/$$

Aus der Steigung der linearen Auftragung von $\Delta(\Delta R)$ gegen ΔR bei konstant gewählten Zeitintervallen Δt wird k_s ermittelt. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich der zeitliche Verlauf des Widerstands innerhalb der ersten Sekunden bei der Adsorption von H_2 bzw. CO an Nickel (Abb. 5) auswerten: Die Gaszugaben erfolgten aus Ampullen gleichen Drucks. Die Geometrie blieb in beiden Fällen unverändert. Die Nickelfilme wurden jeweils von der gleichen Wendel abgedampft. Theoretisch sollte gelten:

$$\frac{k_s(H_2)}{k_s(CO)} = \frac{\sqrt{M_{CO}}}{\sqrt{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{28}{2}} = 3,74$$

Es ergibt sich gemäß Abb. 5 und Gl. /4/:

$$k_s(H_2) = 0,78 \pm 0,04 \text{ s}^{-1}$$

$$k_s(CO) = 0,20 \pm 0,01 \text{ s}^{-1}$$

$$\frac{k_s(H_2)}{k_s(CO)} = 3,9 \pm 0,3$$

Untersuchungen von Schroll (22) führten zu:

$$\frac{k_s(H_2)}{k_s(CO)} = 3,5$$

Die Übereinstimmung ist gut im Rahmen der Näherung und der Meßgenauigkeit.

Analog sollte für Wasserstoff und Deuterium gelten:

$$\frac{k_s (H_2)}{k_s (D_2)} = \sqrt{\frac{M_{D_2}}{M_{H_2}}} = \sqrt{\frac{4}{2}} = 1,41$$

Untersuchungen von Schroll und Bröcker (22, 23, 24) ergaben:

$$\frac{k_s (H_2)}{k_s (D_2)} = 1,5$$

Auch hier herrscht eine gute Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Wert.

Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit der Annahme, daß es sich bei dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des beobachteten Adsorptionsvorganges um das Anströmen handelt, ergibt sich aus der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_s von der Geometrie des Leitungssystems.

So liegen die Geschwindigkeitskonstanten je nach Zelltyp (Kalorimeterzelle 0,065 l: Durchmesser der Gaseinlaßöffnung: 1,1 cm oder 1 l-Zelle: Durchmesser der Gaseinlaßöffnung: 1,8 cm) und nach Länge der Zuleitungsrohre zwischen $0,3 \text{ s}^{-1}$ und $1,0 \text{ s}^{-1}$ für die gleiche Gassorte (z. B.: H_2).

5.3 Langsame Widerstandsänderung

5.3.1 Vorbemerkung

Es gibt bereits Versuche, die langsame Widerstandsänderung, die sich an die schnelle anschließt, zu erklären und quantitativ zu erfassen (35, 23). So wird für den Anströmprozeß eine Kinetik 1. Ordnung gemäß $\Delta R = \Delta R^\infty (1 - e^{-k_s t})$ angenommen (23). Nach geeigneter Wahl von ΔR^∞ und nach logarithmischer Auftragung von $(\Delta R^\infty - \Delta R) / \Delta R^\infty$ gegen die Zeit t werden verschiedene lineare Abschnitte darin aufgesucht und verschiedenen Prozessen auf dem Film zugeordnet (23). Dabei wird allerdings der Gültigkeitsbereich von Gl. /3/, die nur für die ersten Sekunden des Sorptionsprozesses im Falle des Auftretens zusätzlicher Folgereaktionen anwendbar ist, verlassen. Besonders

deutlich wird dies, wenn der Widerstand nach einer anfänglichen Zunahme zu einem niedrigeren Endwert hin abnimmt (Abb. 4). Die logarithmische Auftragung von $(\Delta R^\infty - \Delta R)/\Delta R^\infty$ gegen t von $t = 0$ ab ist in diesem Falle nicht möglich, da dieser Ausdruck negativ werden kann. Der Vorfaktor des Ausdrucks $(1 - e^{-k_s t})$ ist nicht identisch mit ΔR^∞ bei Folgereaktionen (Kap. 9.1).

Um dennoch Aussagen über die langsamen Widerstandsänderungen machen zu können, soll zunächst experimentell geklärt werden, ob diese "echte" Folgeprozesse auf dem Film widerspiegeln. In einem späteren Kapitel soll dann auch ein verbesserter Ansatz zur Beschreibung des zeitlichen Widerstandsverlaufs aufgestellt werden (Kap. 9).

5.3.2 Abhängigkeit vom Gasdruck

In Abschnitt 5.2 wurde bereits mitgeteilt, daß die langsame Widerstandsänderung nicht durch zeitlich verzögertes Nachströmen von Gas aus dem Sorptionsvolumen erklärt werden kann, da der Gasdruck bei der Sorption zeitgleich mit der schnellen Widerstandsänderung abnimmt, sofern $\theta \lesssim 3/4 \theta_{\text{Mono}}$ ist. Versuche, das restliche überstehende Gas (10^{-7} Pa - 10^{-5} Pa) abzupumpen, zeigen keinerlei Einfluß auf den zeitlichen Verlauf der Widerstandsänderung. Erst in der Nähe der Monoschicht ($p \approx 10^{-2}$ Pa) läßt sich die Widerstandsänderung rückgängig machen.

5.3.3 Ni/H₂, Ni/CO, Pd/H₂; Abhängigkeit von der Belegung und der Temperatur

Vorzeichen, Dauer und Ausprägung der langsamen Widerstandsänderungen hängen, wie der Überblick in Abb. 4 zeigt, sowohl vom Sorptionssystem selbst als auch von der Meßtemperatur und von der Belegung ab.

Einige Charakteristika sind:

a) Das Ni/CO-System unterscheidet sich bei höheren Temperaturen

(≥ 273 K) hinsichtlich des zeitlichen Widerstandsverhaltens deutlich vom Ni/H_2 - und Pd/H_2 -System.

Die langsame Widerstandsänderung bei Ni/CO besitzt im Gegensatz zur schnellen bei jeder Zugabe ein positives Vorzeichen.

Beim Ni/H_2 - und Pd/H_2 -System variieren hingegen die Vorzeichen sowohl der schnellen als auch der langsamen Widerstandsänderung.

- b) Das Ni/H_2 -System und das Pd/H_2 -System unterscheiden sich bei höheren Temperaturen (≥ 273 K) unter anderem dadurch, daß die schnelle Widerstandsänderung im Falle des Ni/H_2 -Systems in der Nähe der halben Monoschicht zunächst ihr Vorzeichen umkehrt und erst bei weiteren Zugaben auch die langsame. Im Falle des Pd/H_2 -Systems ist dies genau umgekehrt.
- c) Bei tiefen Temperaturen (77 K) und kleinen Belegungen ist sowohl im Falle des Ni/H_2 - als auch des Pd/H_2 -Systems die langsame Widerstandsänderung nur schwach ausgeprägt.
- d) Beim Pd/H_2 -System schließt sich an den Aufbau der Adsorptionsphase noch der Aufbau von Absorptionsphasen an (21, 23). Dies spiegelt sich auch in charakteristischer Weise im zeitlichen Widerstandsverlauf wider: Langsame und schnelle Widerstandsänderung wechseln mit zunehmender Wasserstoffaufnahme in ganz bestimmter Reihenfolge ihr Vorzeichen.

Auf Grund der erwähnten Tatsachen, vor allem des für jedes System charakteristischen Vorzeichenwechsels in der Widerstandsänderung, kann auch eine Nachdiffusion der Gase von nicht bedampften Zellinnenwänden zum Metallfilm als Ursache für die langsame Widerstandsänderung ausgeschlossen werden.

5.3.4 Abhängigkeit von der Geometrie

Die Anwendung verschieden geformter Kalorimeterzellen (sphärisch, zylindrisch) gab Anlaß zu der Vermutung, die Geometrie der Zellen und damit der aufgedampften Filme könne das Sorptionsgeschehen beeinflussen (3).

So könnte der zeitliche Verlauf des Widerstands davon abhängen,

auf welche Teile des Metallfilms das anströmende Gas bevorzugt auftrifft. Die langsame Widerstandsänderung könnte dementsprechend die gleichmäßige Verteilung des adsorbierten Gases auf der Filmoberfläche widerspiegeln.

Bei "extremer" Geometrie, wie langgestreckten Zylinder-Zellen, konnte tatsächlich nachgewiesen werden, daß das anströmende Gas zunächst an den Stellen des Metallfilms bevorzugt adsorbiert wird, die dem Gaseinlaßsystem am nächsten sind (63). Bei verschiedenen Kugelzellen mit unterschiedlichen Gaseinlaßsystemen (Tab. 1) zeigte sich jedoch kein signifikanter Einfluß der Geometrie auf den Verlauf der langsamen Widerstandsänderung für die Systeme Ni/H₂ und Pd/H₂.

Tab. 1: Verwendete Zellen zur Untersuchung der Geometrie-abhängigkeit der langsamen Widerstandsänderung

Zelle	Volumen	Filmfläche	Filmform	Gaseinlaß
Kalorimeterzellen	65 cm ³	78 cm ²	sphärisch	direkter Einlaß Ø = 1,1 cm
Kugelzelle	1000 cm ³	480 cm ²	sphärisch	direkter Einlaß Ø = 1,8 cm
Kugelzelle + Brause	1000 cm ³	472 cm ²	sphärisch	Einlaß über eine in die Zelle hineinragende Gasbrause
Kugelzelle + Brause mit planem Träger (26)	1000 cm ³	auf der Zellenwand: 464 cm ² am Träger: 9,6 cm ²	sphärisch plan, rechteckig	Einlaß über eine in die Zelle hineinragende Gasbrause

Auch am Ni/CO-System zeigte Fouad (40), daß der Verlauf der Widerstandsänderung bei 273 K nicht davon abhängt, ob das CO über eine Brause gleichmäßig alle Raumwinkel in der Zelle erreicht, oder ob es durch eine einfache Öffnung in der Zelle zugegeben wird.

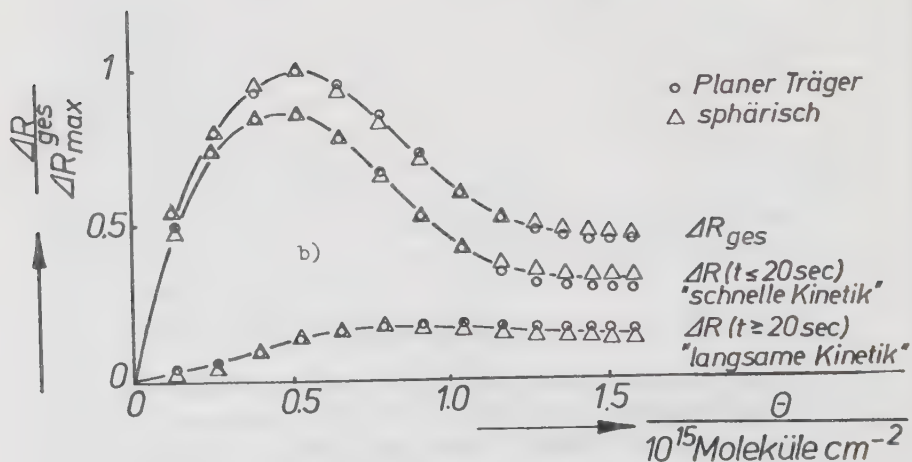
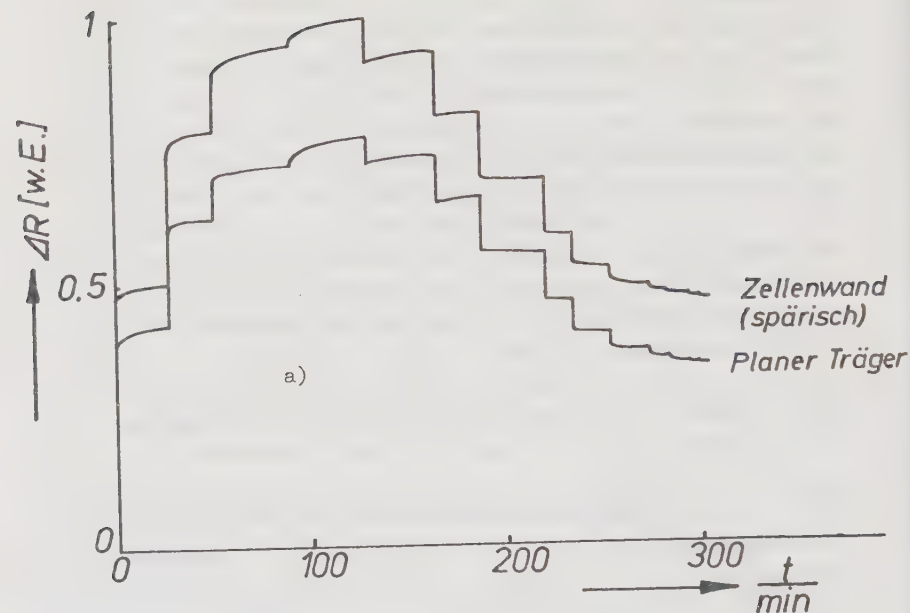


Abb. 6: Ni/H_2 bei 273 K; Widerstandsänderung eines planen und eines sphärischen Films
 a) zeitl. Verlauf des Widerstands bei 14 Gaszugaben
 b) Belegungsabhängigkeit der normierten Widerstandsänderung

Nur bei 77 K stellte er allerdings nicht sehr signifikante Unterschiede bezüglich der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Art des Gaseinlaßsystems fest.

Besonders deutlich zeigt sich die Geometrieunabhängigkeit der langsamen Widerstandsänderungen, wenn man die Adsorption an einem planen rechteckigen Film und die an einem auf die Zellinnenwand aufgedampften sphärischen Film verfolgt (Tab. 1). Die Widerstandsänderungen beider nicht miteinander verbundener Filme werden nach jeder Gaszugabe gleichzeitig aufgezeichnet (Abb. 6a). In beiden Fällen zeigt sich der gleiche charakteristische Widerstandsverlauf. Dies wird auch in Abb. 6b deutlich: Hier ist die auf das jeweilige Widerstandsmaximum normierte Gesamtwiderstandsänderung beider Filme in Abhängigkeit von der Belegung aufgetragen. Beide Widerstandsverläufe sind deckungsgleich. Spaltet man die Gesamtwiderstandsänderung jeweils in zwei Anteile auf, einen, der im wesentlichen die schnelle Widerstandsänderung widerspiegelt ($t \leq 20$ s) und einen, der die langsame Widerstandsänderung bei jeder Zugabe beschreibt ($t \geq 20$ s), so fallen auch hier die jeweils resultierenden Widerstandsverläufe der beiden verschieden geformten Filme zusammen.

5.3.5 Einfluß der Filmeigenschaften

Tab. 2 gibt einen Überblick über die Herstellungsbedingungen, Schichtdicken und Anfangswiderstände (vor den Sorptionsuntersuchungen) verschiedener Palladium-Filme.

Die entsprechenden Belegungsabhängigkeiten des Gesamtwiderstands sowie des langsamen Widerstandsanteils (entsprechend 5.3.4) bei der Wasserstoffadsorption (273 K und 77 K) sind in Abb. 7a und 7b dargestellt:

Die Widerstandsverläufe verschiedener Filme bei der gleichen Meßtemperatur verhalten sich jeweils ähnlich. Die Reihenfolge des Vorzeichenwechsels von langsamer und schneller Widerstandsänderung (siehe auch Abb. 4) ist unabhängig von den individuellen Filmeigenschaften. Der prozentuale Anteil der langsamen Widerstandsänderung ist jedoch bei verschiedenen Filmen unterschiedlich stark ausgeprägt.

Tab. 2: Herstellungsbedingungen, Schichtdicke und elektrischer Widerstand verschiedener Palladiumfilme

Meßtemp.	Film (Symbol)	Aufdampf- geschw. nm/min	Temperungs- temperatur °C	Temperungs- dauer min	Film- dicke nm	Anfangswider- stand bei der Meßtemp. Ω	spez. Wider- stand bei der Meßtemp. $\mu\Omega\text{cm}$
a) 273 K	○	2,1	96	90	11,4	20,18	29
	▽	1,8	65	60	8,8	55,26	61
	●	2,1	88	60	8,4	57,77	61
	×	1,4	90	60	5,6	153,29	107
b) 77 K	○	2,6	90	60	18,5	10,23	24
	●	1,7	82	60	10,2	39,34	50
	×	2,8	93	60	8,4	101,6	106
	▽	2,8	85	60	7,1	153,2	136

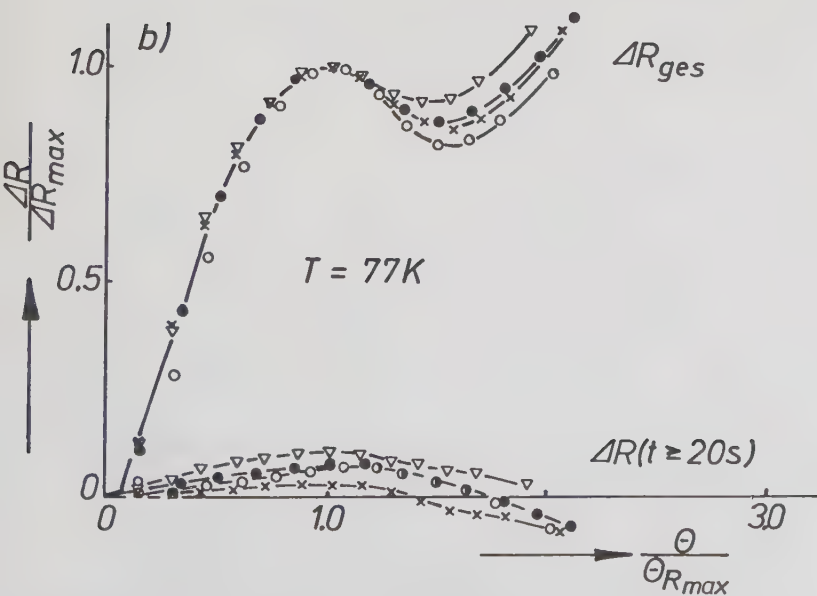
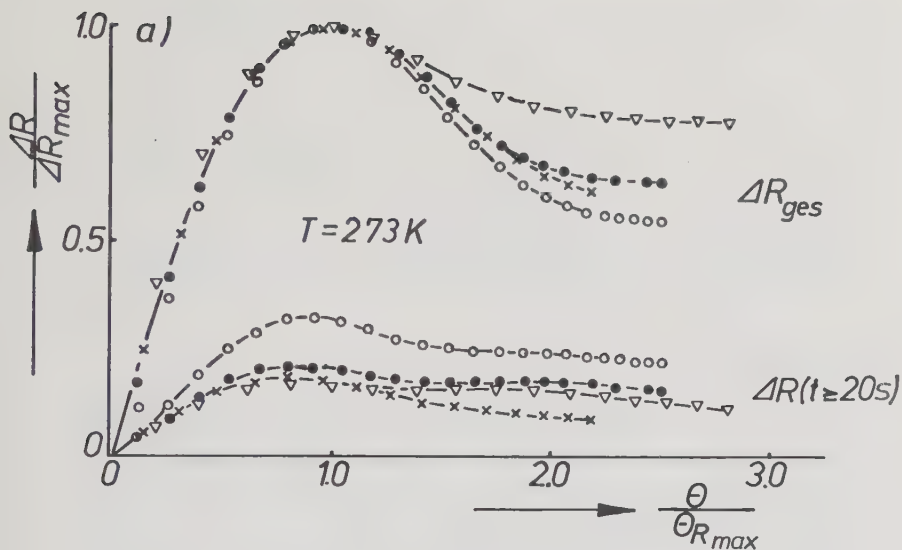


Abb. 7a,b: Pd/H₂: Normierte Gesamt widerstandsänderung und "langsame" Widerstandsänderung verschiedener Pd-Filme als Fkt. der relativen Belegung

Analog gilt dies auch für die Absorption von Wasserstoff durch Palladium (77 K) und für die Adsorption von Wasserstoff an Nickelfilmen bei 77 K und 273 K.

Auf Grund der bisherigen Untersuchungen konnte noch keine spezifische Abhängigkeit des Anteils der langsamen Widerstandsänderung von einem bestimmten Filmparameter festgestellt werden. Da die verschiedenen Filmparameter jedoch die Filmstruktur unterschiedlich beeinflussen können, scheint eine Korrelation zwischen langsamer Widerstandsänderung und Filmstruktur zu existieren.

5.3.6 Ergebnis

Auf Grund der geschilderten Untersuchungen ist sichergestellt, daß die langsamen Widerstandsänderungen Folgeprozesse, die sich auf oder in den Metallfilmen an den eigentlichen Adsorptionsprozeß anschließen, widerspiegeln.

Inwieweit diese Folgeprozesse auch hinreichend stark exotherm verlaufen, um sie auch kalorimetrisch erfassen zu können, soll in den nächsten Kapiteln geklärt werden.

6. Eichungen des Kalorimeters

6.1 Eichmethoden

Um den Temperaturverlauf bei der Sorption im Kalorimeter auswerten zu können, müssen die Wärmekapazität und die Abkühl- bzw. Erwärmungsgeschwindigkeit der Kalorimeterkugel bekannt sein. Diese Parameter lassen sich aus dem Temperaturverhalten des Kalorimeters bei einer definierten Änderung der Wärmezufuhr zur Kalorimeterkugel ermitteln.

Dazu bieten sich die stationäre Eichung oder die Impulseichung über den Metallfilm (12) oder über das Widerstandsthermometer an (siehe auch Kap. 2.1).

Eine weitere Methode basiert auf der Erwärmung des Kalorimeters über einen separaten Heizdraht und die Registrierung des Temperaturverhaltens über das Widerstandsthermometer (29).

Eine Modifikation dieser Methode stellt die von Randzio und Zielenkiewicz für ihr Zwillingskalorimeter verwendete Eichmethode dar (8, 9): In dem separaten Heizdraht wird die elektrische Stromstärke periodisch verändert und die resultierende Amplitude und Phasenlage des Kalorimetersignals zur Bestimmung der Kalorimeterkonstanten herangezogen. Mit dieser Methode werden auch "schnelle" Temperatenausgleichsvorgänge innerhalb der Kalorimeterzelle erkennbar.

Die Auswertung von Sorptionsvorgängen unter Zugrundelegung der mit dieser Eichmethode ermittelten Kalorimeterkonstanten (9) führt jedoch zu ähnlichen Ergebnissen bezüglich der Adsorptionswärmen des Ni/H_2 -Systems bei 298 K, wie sie früher schon von Wedler et al. bei 273 K unter Zugrundelegung der Metallfilm-Impulseichungsmethode erhalten wurden (12, 13). Die letztere Methode soll daher weiterhin verwendet werden. Sie simuliert sehr realistisch die Wärmeentwicklung bei der Sorption im Metallfilm.

Es werden dennoch auch die Ergebnisse von Impulseichungen über das Widerstandsthermometer selbst zum Vergleich herangezogen.

6.2 Auswertung der Eichkurven

Es gilt:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{1}{C} \left(\frac{\partial Q^+}{\partial t} - \frac{\partial Q^-}{\partial t} \right) \quad /5/$$

ΔT Temperaturdifferenz Kalorimeterzelle - Thermostat

C Wärmekapazität der Kalorimeterkugel

$\frac{\partial Q^+}{\partial t}, \frac{\partial Q^-}{\partial t}$ Wärmezufuhr zur und Wärmeabgabe von der Kalorimeterzelle

$$\frac{\partial Q^-}{\partial t} = \epsilon \sigma F (T^4 - T_0^4) + r_1 \Delta T + r_2 \Delta T$$

Abstrahlung der	Wärmeableitung von der
Kalorimeterkugel	Kalorimeterkugel
mit aufgedampftem	über über die
Metallfilm	das Gasphase
	Ansatz- im
	rohr Kalorimetermantel

T_0 Temperatur des Thermostaten

ϵ Emissionsvermögen

σ Stefan-Boltzmann-Konstante

F Filmfläche

r_0, r_1, r_2 Abkühlkonstanten (Strahlung und Leitung)

Da $\Delta T \ll T_0 \Rightarrow$

$$\frac{\partial Q^-}{\partial t} = \underbrace{4 \epsilon \sigma F T_0^3}_{r_0} \Delta T + r_1 \Delta T + r_2 \Delta T = r \Delta T \quad /6/$$

Schon Bröcker (24) zeigte, daß, im Falle des evakuierten Kalorimetermantels ($p < 10^{-6}$ Pa), der größte Anteil der in der Kalorimeterzelle entstehenden Wärme durch Strahlung (r_0) abgeführt wird.

Bei Tieftemperaturmessungen (77 K) wird der Kalorimetermantel mit Wasserstoff gefüllt ($p \sim 1$ Pa) (12). In diesem Fall überwiegt die Wärmeleitung über die Gasphase (r_2).

Aus /5/, /6/ folgt:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{1}{C} \frac{\partial Q^+}{\partial t} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /7/$$

Bei konstanter Wärmezufuhr ($\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \text{const.} \neq 0$) gilt:

$$\Delta T = \frac{1}{C} \frac{\partial Q^+}{\partial t} \left(1 - e^{-\frac{r}{C} t} \right) \quad /8/$$

Anschließendes Abkühlen zum Zeitpunkt $t = \tau$:

$$\Delta T = \frac{1}{C} \frac{\partial Q^+}{\partial t} \left(1 - e^{-\frac{r}{C} \tau} \right) e^{-\frac{r}{C} t'} \quad /9/$$

mit $t' = t - \tau$

Die entsprechende Schreiberauslenkung A ergibt sich wie folgt:

$$\alpha = \frac{1}{R_{Th}} \frac{\Delta R_{Th}}{\Delta T} \quad \begin{array}{l} \text{Widerstandstemperaturkoeffizient des} \\ \text{Thermometerwiderstands } R_{Th} \end{array}$$

$$= 3,94 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \quad (273 \text{ K})$$

$$= 1,43 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1} \quad (77 \text{ K}) \quad (12)$$

$$s_{Th} := \frac{\Delta R_{Th}}{A} \quad \begin{array}{l} \text{reziproke Empfindlichkeit der Meßanordnung} \\ = \text{Widerstandsänderung/Schreiberauslenkung} \end{array}$$

Daraus folgt:

$$A = \frac{\alpha R_{Th}}{s_{Th}} \Delta T \quad /10/$$

Damit ergibt sich aus Gl. /8/ und /9/:

Erwärmungsprozeß:

$$A^+ = \frac{\alpha R_{Th}}{C \frac{r}{C} s_{Th}} \frac{\partial Q^+}{\partial t} \left(1 - e^{-\frac{r}{C} t} \right) \quad /11/$$

Abkühlprozeß:

$$A^- = \frac{\alpha R_{Th}}{C \frac{r}{C} s_{Th}} \frac{\partial Q^+}{\partial t} \left(1 - e^{-\frac{r}{C} \tau} \right) e^{-\frac{r}{C} t'} \quad /12/$$

Gl. /12/ gilt für Impulseichungen;
für stationäre Eichungen ($\tau \gg 1/\frac{r}{C}$) gilt:

$$A^- = \frac{\alpha R_{Th}}{C \frac{r}{C} s_{Th}} \frac{\partial Q^+}{\partial t} e^{-\frac{r}{C} t'} \quad /13/$$

a) Im Falle der Wärmezufuhr über den Metallfilm gilt:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = I^2 \cdot R_f \quad /14/$$

I elektrische Stromstärke

R_f Filmwiderstand

b) Sinngemäß gelten die Gleichungen /11/ bis /13/ auch, wenn die Wärmeerzeugungsrate im Widerstandsthermometer durch eine Verringerung der anliegenden Spannung verkleinert und bei einer Erhöhung dieser Spannung auf den Ausgangswert wieder vergrößert wird. Dann beschreibt Gl. /11/ den Abkühlvorgang und Gl. /12/ bzw. Gl. /13/ den Erwärmungsprozeß.

Entsprechend Abb. 8 läßt sich der Spannungsabfall am Widerstandsthermometer $U_{R_{Th}}$ in Abhängigkeit von der Versorgungsspannung U_V der Meßbrücke berechnen.

Im vorliegenden Falle gilt:

$$U_{R_{Th}} = \frac{R_{Th}}{1001,7 \, \Omega + R_{Th}} \cdot U_V$$

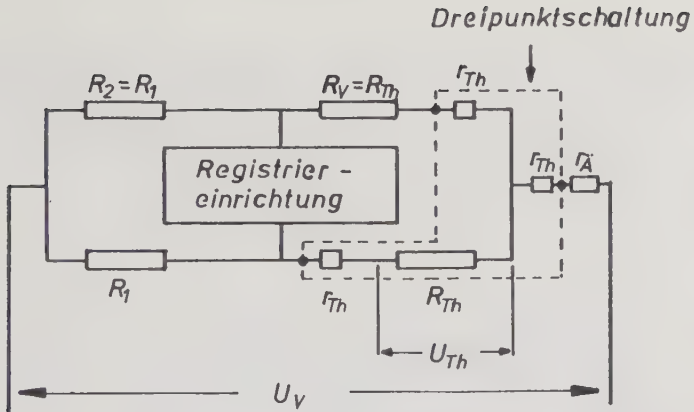


Abb. 8: Abh. der Spannung am Widerstandsthermometer U_{Th} von der Versorgungsspannung der Wheatstone-Brücke U_V ; r_{Th} Zuleitungswiderstände des Widerstandsthermometers R_{Th} r_A äußerer Zuleitungswiderstand

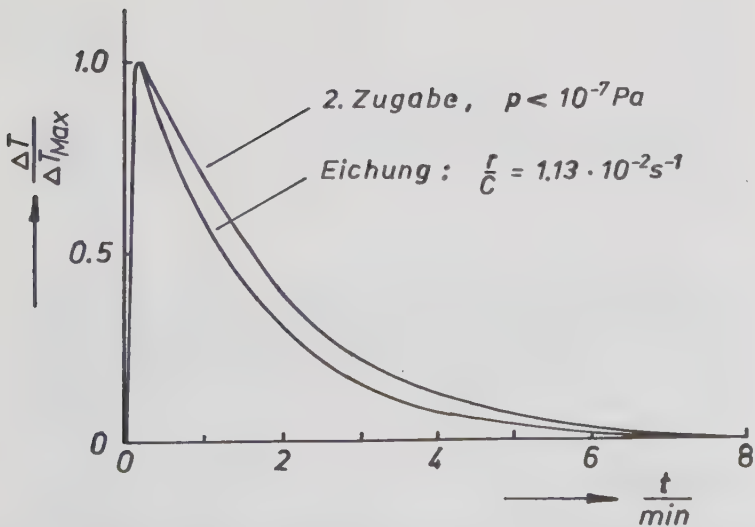


Abb. 9: Vergleich des Abkühlverhaltens bei der Eichung und bei der Adsorption von H_2 an Pd bei 273 K und niedriger Belegung ($\theta \ll \theta_{Mono}$)

Für die Änderung der Wärmeerzeugungsrate im Widerstandsthermometer ergibt sich bei einer Verringerung der anliegenden Spannung von $U_{R_{Th}}(\text{vor})$ auf $U_{R_{Th}}(\text{nach})$:

$$\left| \frac{\partial Q^+}{\partial t} \right| = \frac{(U_{R_{Th}}(\text{vor}))^2 - (U_{R_{Th}}(\text{nach}))^2}{R_{Th}}$$

Daraus folgt:

$$\left| \frac{\partial Q^+}{\partial t} \right| = \frac{(U_V(\text{vor}))^2 - (U_V(\text{nach}))^2}{R_{Th}} .$$

$$\left(\frac{R_{Th}}{1001,7 \, \Omega + R_{Th}} \right)^2 \quad /15/$$

Bei der Auswertung der resultierenden Eichkurven mit Hilfe der Gleichungen /11/ und /12/ bzw. /13/ ist zu berücksichtigen, daß sich mit der Änderung der Versorgungsspannung U_V auch die reziproke Meßempfindlichkeit s_{Th} verändert. Beim Abkühlvorgang verringert sich s_{Th} auf Grund der Verringerung von U_V ; während des Erwärmungsvorgangs stellt sich wieder der ursprüngliche Wert für s_{Th} ein. Der jeweilige Wert für s_{Th} kann durch ein definiertes Verstimmen der Meßbrücke (analog (11, 12)) bei der jeweiligen Versorgungsspannung $U_V(\text{vor})$ bzw. $U_V(\text{nach})$ ermittelt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante $\frac{\tau}{C}$ läßt sich nun in bekannter Weise durch logarithmisches Auftragen von $A^-(t)$ gegen t ermitteln. Mit dem daraus gewonnenen Wert für $\frac{\tau}{C}$ kann man mit Hilfe des Schreiberausschlags $A(t = \tau)$ die Wärmekapazität bestimmen (12).

6.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse beider Eichmethoden sind in den Tab. 3a,b dargestellt:

Tab. 3a: Abhängigkeit der Kalorimeterkonstanten verschiedener Kalorimeterzellen von der Eichmethode und der Dauer der Wärmezufuhränderung bei $T = 273\text{ K}$ und $p < 10^{-6}\text{ Pa}$

Eich- methode	Dauer der Wärmezufuhr- änderung	C $\frac{J}{K}$ r	Kal.-Zelle 1 entsprechend Abb. 2a	Kal.-Zelle 2 entsprechend Abb. 2a	Kal.-Zelle 2 entsprechend Abb. 2b
Film-	Impuls- eichung (10 - 30 s)	$J\text{ K}^{-1}$ 10^{-2} s^{-1} $10^{-2}\text{ J K}^{-1}\text{ s}^{-1}$	$2,33 \pm 0,07$ $1,49 \pm 0,03$ $3,5 \pm 0,1$	$2,90 \pm 0,02$ $1,21 \pm 0,03$ $3,5 \pm 0,1$	$3,14 \pm 0,03$ $1,18 \pm 0,01$ $3,71 \pm 0,05$
	stationäre Eichung (10 - 20 min)	$J\text{ K}^{-1}$ 10^{-2} s^{-1} $10^{-2}\text{ J K}^{-1}\text{ s}^{-1}$	$2,67 \pm 0,07$ $1,23 \pm 0,10$ $3,3 \pm 0,3$	$2,96 \pm 0,03$ $1,05 \pm 0,02$ $3,1 \pm 0,1$	
Wider- stands- thermo- meter	Impuls- eichung (10 - 30 s)	$J\text{ K}^{-1}$ 10^{-2} s^{-1} $10^{-2}\text{ J K}^{-1}\text{ s}^{-1}$		$2,55 \pm 0,13$ $1,21 \pm 0,03$ $3,1 \pm 0,2$	$2,72 \pm 0,02$ $1,13 \pm 0,01$ $3,07 \pm 0,04$
	stationäre Eichung (10 - 20 min)	$J\text{ K}^{-1}$ 10^{-2} s^{-1} $10^{-2}\text{ J K}^{-1}\text{ s}^{-1}$		$3,10 \pm 0,08$ $1,09 \pm 0,02$ $3,4 \pm 0,1$	

Tab. 3b: Abhängigkeit der Kalorimeterkonstanten der Kalorimeterzelle 1 von der Eichmethode und vom Wasserstoffdruck im Kalorimetermantel bei $T = 77\text{ K}$ (Impulseichungen)

Eich- methode	P_{H_2}/Pa	1,3	1,7	2,0	2,3	4,3
Film- wider- stand	C/JK^{-1}	$0,695 \pm 0,003$	$0,711 \pm 0,004$	$0,729 \pm 0,002$	$0,715 \pm 0,004$	$0,711 \pm 0,008$
	$\frac{P}{C}/10^{-2}s^{-1}$	$2,25 \pm 0,02$	$2,44 \pm 0,02$	$2,75 \pm 0,01$	$2,89 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,2$
	$r/10^{-2}JK^{-1}s^{-1}$	$1,56 \pm 0,02$	$1,73 \pm 0,02$	$2,00 \pm 0,01$	$2,07 \pm 0,02$	$2,92 \pm 0,15$
Wider- stands- thermo- meter	C/JK^{-1}	$0,786 \pm 0,025$	$0,777 \pm 0,008$	$0,803 \pm 0,001$	$0,782 \pm 0,004$	$0,794 \pm 0,008$
	$\frac{P}{C}/10^{-2}s^{-1}$	$2,25 \pm 0,09$	$2,43 \pm 0,02$	$2,68 \pm 0,01$	$2,86 \pm 0,03$	$3,6 \pm 0,3$
	$r/10^{-2}JK^{-1}s^{-1}$	$1,77 \pm 0,09$	$1,89 \pm 0,02$	$2,15 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,03$	$2,86 \pm 0,24$

$$\bar{C} \text{ (Filmwiderstandseichung)} = 0,712 \pm 0,005\text{ J K}^{-1}$$

$$\text{für } P_{H_2} = 1,3 \dots 4,3\text{ Pa}$$

$$\bar{C} \text{ (Widerstandsthermometereichung)} = 0,788 \pm 0,005\text{ J K}^{-1}$$

Alle für die Kalorimeterkonstanten C , $\frac{r}{C}$, r angegebenen Werte stellen Mittelwerte aus mehreren Eichungen dar und sind mit Fehlergrenzen angegeben.

Die Eichungen fanden an Kalorimeterzellen mit aufgedampften Nickel- und Palladiumfilmen, deren Schichtdicken zwischen 5 nm und 20 nm lagen, statt:

6.3.1 Wärmekapazität C

- a) Die Werte der aus Impulseichungen gewonnenen Wärmekapazitäten liegen bei beiden Eichmethoden unterhalb der aus stationären Eichungen gewonnenen Wärmekapazitäten in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen (12).
Dies liegt wahrscheinlich daran, daß sich mit zunehmender Impulsdauer auch das Ansatzrohr der Kalorimeterzelle erwärmt (abkühlt) und damit einen Beitrag zur ermittelten Wärmekapazität liefert (12).
- b) Der Gasdruck im Kalorimetermantel hat im Rahmen der Fehlergrenzen offensichtlich keinen Einfluß auf die Wärmekapazität des Kalorimeters bei tiefen Temperaturen.
- c) Die nach beiden Eichmethoden (Filmwiderstandseichung und Widerstandsthermometereichung) ermittelten Wärmekapazitäten unterscheiden sich deutlich im Falle der Impulseichungen: Bei 273 K sind die aus den Widerstandsthermometereichungen gewonnenen Wärmekapazitäten um ca. 12 - 13 % kleiner als die aus Filmwiderstandseichungen gewonnenen. Im stationären Fall liegen die Werte der nach beiden Methoden bestimmten Wärmekapazitäten näher beieinander.
Bei 77 K sind die aus den Widerstandsthermometereichungen gewonnenen Wärmekapazitäten im Falle der Impulseichungen hingegen um etwa 11 % größer als die aus Filmwiderstandseichungen gewonnenen.

Die verschiedene zeitliche und räumliche Temperaturverteilung, wie sie bei den beiden Eichmethoden auftritt, beeinflusst offensichtlich die Bestimmung der Wärmekapazität der Kalorimeterzelle. Bei stationären Eichungen verringert sich dieser Unterschied.

Die Impulseichung über das Widerstandsthermometer selbst gibt aber sicherlich die bei schnell verlaufenden Sorptionsprozessen (< 20 s) auftretende Temperaturverteilung in der Kalorimeterzelle nicht so gut wieder, wie die Impulseichung über den Metallfilm.

Wenn auf oder in dem Metallfilm bei der Sorption langsame Folgeprozesse auftreten, wie später (Kap. 7) gezeigt wird, so ist die dabei zusätzlich auftretende Wärmezufuhr vergleichbar gering gegen die innerhalb der ersten Sekunden auftretende Wärmezufuhr. Deshalb ist die Impulseichung auch in solchen Fällen noch realitätsbezogener als die stationäre Eichung zur Ermittlung der Wärmekapazität.

6.3.2 Wärmeaustausch Zelle - Thermostat

- a) Die Wärmetransportkoeffizienten r liegen bei 273 K und evakuiertem Kalorimetermantel ($p < 10^{-6}$ Pa) zwischen $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $3,7 \cdot 10^{-2} \text{ J K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Im Mittel ergibt sich daraus für das Emissionsvermögen der auf die Zellinnenwand aufgedampften Nickel- und Palladiumfilme gemäß $r_0 = 4 \epsilon \sigma F T_0^3$ (Gl. /6/) ein Wert von ca. 0,9. Dieser Wert dürfte noch etwas kleiner ausfallen, wenn man den geringen Anteil der Wärmeleitung über die Glaszuführungen (24) mit berücksichtigen würde.
- b) Der Wärmeaustausch wird bei tiefen Temperaturen (77 K) zusätzlich über Wasserstoff im Kalorimetermantel bewerkstelligt ($p = 1,3 \dots 4,3$ Pa); die Zunahme des Wärmetransportkoeffizienten r mit steigendem Druck zeigt Tab. 3b. r setzt sich jetzt im wesentlichen aus dem druckunabhängigen Anteil für Strahlung r_0 und dem druckabhängigen Anteil für Wärmeleitung r_2 zusammen.

7. Zeitlicher Verlauf der Kalorimetertemperatur bei der Sorption

7.1 Kleine Belegungen, niedrige Gasdrucke

Bei schnellen Sorptionsprozessen ($t < 20$ s) sollte sich die Temperatur des Kalorimeters ähnlich wie im Falle von Impuls-eichungen verhalten: Nach einem schnellen Anstieg der Temperatur sollte diese, entsprechend der aus den Eichungen gewonnenen Abkühlkonstante $\frac{F}{C}$, wieder auf den Ausgangswert abfallen. Deutlich langsamer als bei den Eichungen fällt jedoch die Temperatur im Falle des Pd/H₂-Systems bei 273 K ab (21, eigene Untersuchung Abb. 9 auf Seite 35). Besonders stark ausgeprägt ist dieser Effekt auch bei der Adsorption von CO im Vergleich zu der von Wasserstoff an Eisen (32, 33).

Selbst das Ni/H₂-System weist geringe Abweichungen im Abkühlverhalten gegenüber den Eichungen auf, wie eigene Nachuntersuchungen ergaben.

Am stärksten ausgeprägt sind diese Effekte bei kleinen bis mittleren Belegungen und bei höheren Temperaturen (273 K). In Analogie zu den Untersuchungen zum zeitlichen Verlauf des Widerstands spiegeln sich im verzögerten Temperaturabfall offensichtlich exotherme Folgeprozesse auf oder in den Metallfilmen wider. Ob die im Widerstandsverlauf sichtbaren Folgeprozesse mit denen, die im Temperaturverlauf erkennbar sind, korrelieren, wird in Kap. 9 untersucht.

7.2 Verringerung störender Wärmeleitungseffekte bei Drucken $> 10^{-4}$ Pa

Bei dem bisher verwendeten Kalorimeter (Abb. 2a) zeigte sich bei höheren Gasdrucken in der Nähe der Monoschicht (z. B. bei Pd/H₂/273 K (21)) ein bisher nicht geklärtes Temperaturverhalten bei der Adsorption. Das Kalorimeter erwärmte sich bei jeder Zugabe stärker als erwartet. Auch die Endtemperatur nahm nach jeder Zugabe zu.

Löchner (21) hielt dies für die Folge von sich bei der Adsorption

ändernden Filmeigenschaften. Die wirkliche Ursache für dieses Verhalten ergibt sich jedoch aus den folgenden Untersuchungen:

Abb. 10 zeigt die relative Temperaturänderung bei der Adsorption von Wasserstoff an Palladium bei 273 K in der Nähe der Monoschicht bei Verwendung der in Abb. 2a dargestellten Kalorimeterzelle. Die Temperaturänderung ist jeweils auf den Wert normiert, der etwa dem Temperaturmaximum bei einem reinen Adsorptionsprozeß entspricht: Der Anteil des eigentlichen Adsorptionseffekts an dem Temperaturverlauf wird bei jeder Zugabe kleiner.

Bei Drucken im Pascal-Bereich (Abb. 11a) spielt schließlich die Adsorption keine Rolle mehr. Abgesehen von einem geringen Anteil des Wasserstoffs der absorbiert wird, bleibt der größte Teil in der Gasphase. Die Gleichgewichtstemperatur steigt nach jeder Zugabe an. Etwa 20 min nach Beginn des Abpumpens des Wasserstoffs stellt sich wieder die ursprüngliche Kalorimetertemperatur ein.

Das geschilderte Verhalten wird auch ohne aufgedampften Film beobachtet: Abb. 12 zeigt die Zunahme der Kalorimetertemperatur mit zunehmendem Wasserstoffdruck mit und ohne aufgedampftem Film.

Führt man die entsprechenden Versuche an der gleichen Zelle aus, jedoch ohne die Wendelsteher (d. h. auch ohne Wendel), so verändert sich die Temperatur bei den einzelnen Zugaben bis zu Drucken von 10^{-2} Pa im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Erst bei Drucken im Pascal-Bereich (Abb. 11b) stellt man einen schwach ausgeprägten Abkühlungseffekt fest. Dieser ist jedoch betragsmäßig um eine 10er-Potenz kleiner als der Erwärmungseffekt im gleichen Druckbereich bei Anwesenheit der Wendelsteher. Nach Abpumpen des überstehenden Wasserstoffs stellt sich ebenfalls die ursprüngliche Kalorimetertemperatur wieder ein.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei 77 K. Allerdings sind hierbei die Erwärmungs- bzw. Abkühlungseffekte im gleichen Druckbereich wie bei 273 K wesentlich stärker ausgeprägt.

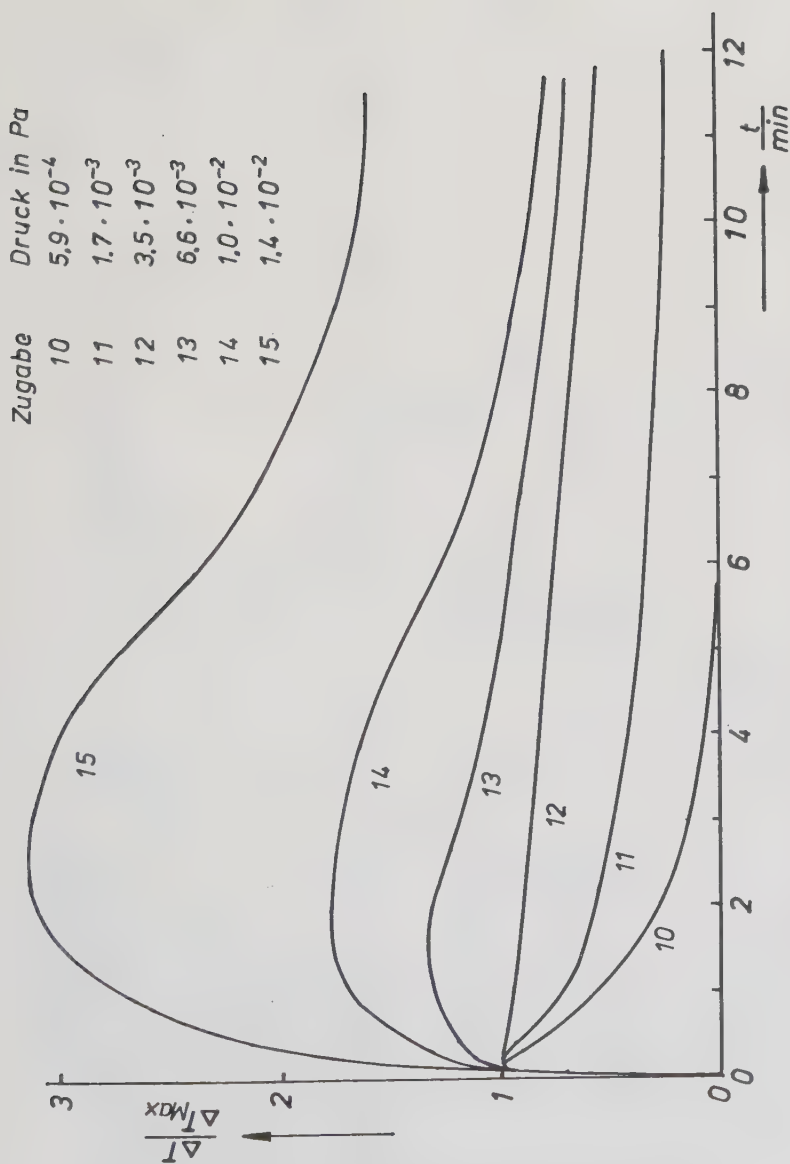


Abb. 10: Relative Temperaturänderung in der Kalorimeterzelle der Abb. 2a bei der Adsorption von Wasserstoff an Palladium in der Nähe der Monoschicht bei 273 K

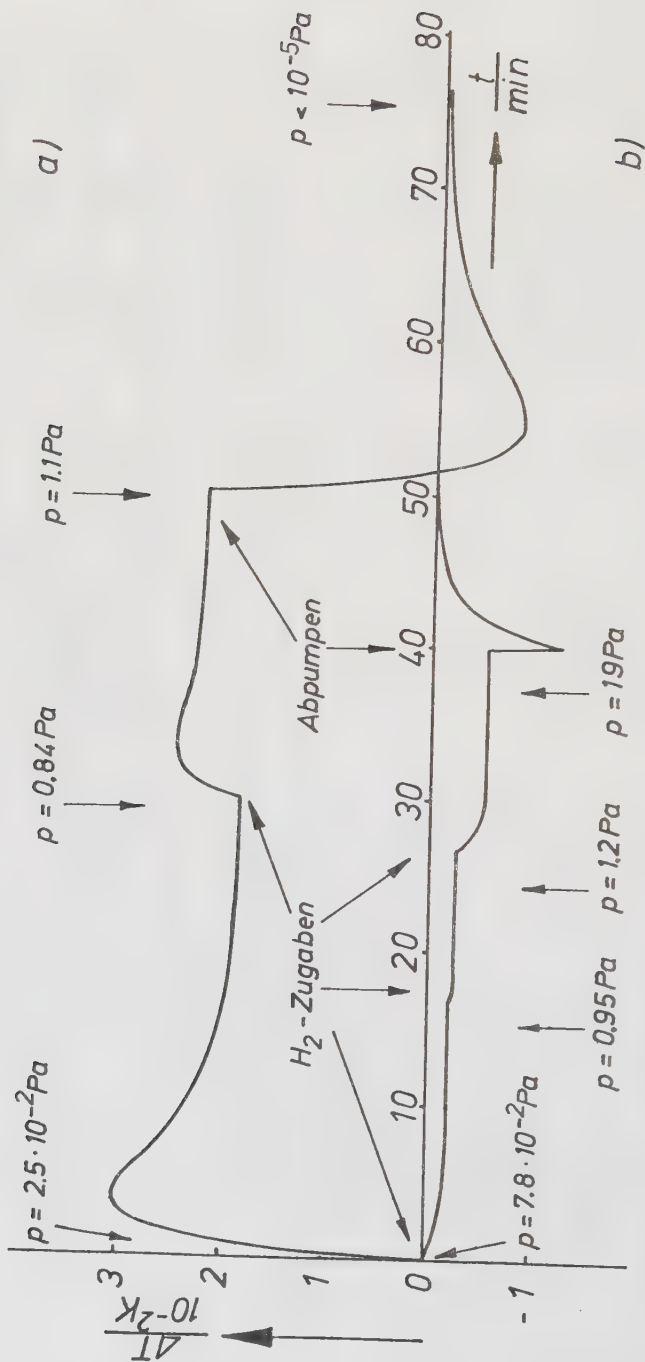


Abb. 11: Kalorimeterzelle aus Abb. 2a; Zugaben von Wasserstoff bei 273 K
a) mit aus dem Thermostaten herausragenden Wendelstehern
b) ohne Wendelsteher

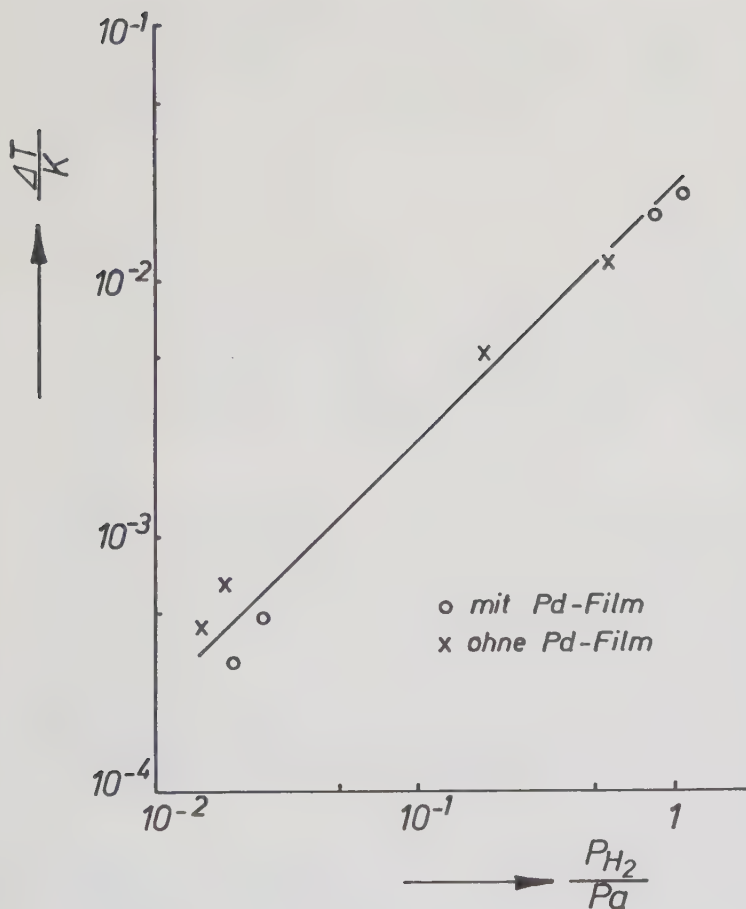


Abb. 12: Kalorimeterzelle aus Abb. 2a; mit aus dem Thermostaten herausragenden Wendelstehern bei 273 K: Abhängigkeit der Temperaturdifferenz Kalorimeterkugel - Thermostat ΔT vom Wasserstoffgleichgewichtsdruck p_{H_2}

Nach Umbau der Kalorimeterzelle (Abb. 2a/Abb. 2b), d. h. nach der Möglichkeit, die Wendelsteher vollständig einkühlen zu können, findet man in Gegenwart der Steher (mit Wendel) das gleiche Temperaturverhalten wie bei einer Zelle ohne Wendelsteher (analog Abb. 11b).

Diese Tatsachen belegen, daß für das Temperaturverhalten des Kalorimeters bei höheren Gasdrucken die Wärmeleitung des Gases mitverantwortlich ist:

Bei nicht vollständig eingekühlten Wendelstehern fließt ein Wärmestrom über die Wendelsteher, die Wendel und schließlich über das Gas zur Zellwand. Mit steigendem Gasdruck erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit des Gases (solange die freie Weglänge größer als die Gefäßdimensionen ist) und damit der Wärmestrom zur Zellwand. Die Temperatur der Zellwand steigt an.

Werden die Wendelsteher vollständig eingekühlt, so zeigt sich ein völlig anderes Verhalten: Ein um eine Größenordnung geringerer Effekt wird sichtbar: Der im Widerstandsthermometer und im Metallfilm für die Messungen fließende Strom erzeugt Joule'sche Wärme, die über die Glaszuführungen, die Platinzuleitungsdrähte abgeleitet sowie direkt zum Kalorimetermantel hin abgestrahlt wird. So herrscht eine konstante Temperatur an der Zellwand, die jedoch über der des Thermostaten liegt. Durch einen zusätzlichen Wärmeableitungsmechanismus, wie er sich bei einer Zunahme des Gasdrucks in der Zelle ergibt, erniedrigt sich diese Temperatur.

Auf Grund des vorher Gesagten ist man jetzt in der Lage, Adsorptionseffekte bei 273 K bis zu einem Druck von etwa 10^{-2} Pa (in der Nähe der Monoschicht) mit dem in Abb. 2b dargestellten Kalorimeter zu untersuchen.

Da bei 77 K der Einfluß des Gases als zusätzliches wärmeleitendes Medium bei gleicher Wärmeproduktion größer ist als bei 273 K, ist in diesem Fall die Bestimmung der Sorptionswärmen im 10^{-2} Pa-Bereich problematischer.

Bei sehr langsamen Sorptionsprozessen ($1/2$ h - 1 h), wie bei der Absorption von Wasserstoff durch Palladium bei 77 K im

Bereich der reinen Volumen- β -Phase ($H/Pd > 0,6$) (21), verändert sich die Wärmeleitfähigkeit gleichzeitig mit dem sich langsam verringernden Gasdruck. Das Temperaturverhalten läßt sich nicht mehr sinnvoll auswerten.

8. Methoden zur Auswertung des Temperaturverlaufs im Kalorimeter bei der Sorption

Aus dem Temperaturverlauf $\Delta T(t)$ allein lassen sich keine Informationen über den Mechanismus und die Kinetik des zu Grunde liegenden Sorptionsprozesses ableiten. Man erhält bestenfalls Aussagen über die Form und den zeitlichen Verlauf der bei diesem Prozeß auftretenden Wärmeentwicklung $\frac{\partial Q}{\partial t}(t)$. Dazu müssen, je nach Komplexität der Wärmetransportprozesse im Kalorimeter, Ableitungen von $\Delta T(t)$ ($\frac{\partial \Delta T}{\partial t}(t)$, $\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial t^2}(t)$, ...) gebildet werden und eine entsprechende Anzahl von Kalorimeterkonstanten durch Eichungen ermittelt werden (4, 9). Die durch Integration von $\frac{\partial Q}{\partial t}(t)$ von $t = 0$ bis ∞ erhaltene freiwerdende Gesamtwärmemenge liefert bei Unkenntnis des der Wärmeentwicklung zu Grunde liegenden Mechanismus keine wesentlichen Informationen.

Deswegen ist es notwendig, verschiedene Ansätze für den Mechanismus und die Kinetik der Sorptionsprozesse aufzustellen und die daraus resultierenden theoretischen Temperaturverläufe mit den experimentellen zu vergleichen. Auf diesem indirekten Weg läßt sich schließlich entscheiden, welcher Ansatz der Realität am nächsten kommt. Gerade im Fall der kalorimetrischen Untersuchungen von Adsorptions- und Absorptionseffekten gibt es bisher nur wenige Ansätze, welche den experimentellen Temperaturverlauf quantitativ wiedergeben können.

Häufig wurde für die Interpretation des Temperaturverlaufs eine Kinetik 1. Ordnung (6, 11 - 20, 22, 24, 34) angenommen. Seltener wurden die Elovich-Gleichung (6) und die Bangham-Gleichung (6) getestet.

Die drei Auswertmethoden, denen diese Ansätze zu Grunde gelegt wurden, sowie die integrale Auswertmethode sollen dargestellt und diskutiert werden. Anschließend soll ein neuer Ansatz zur Beschreibung des experimentellen Temperaturverlaufs bei der Sorption im Kalorimeter entwickelt werden. Dabei wird von der Wärmebilanzgleichung für das isoperibole Kalorimeter ausgegangen. Der Wärmetransport läßt sich hin-

reichend genau mit nur einem Wärmeleitungskoeffizienten r wie bei den Eichungen beschreiben. Dann gilt wieder Gl. /7/:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{1}{C} \frac{\partial Q^+}{\partial t} - \frac{r}{C} \Delta T$$

$\frac{\partial Q^+}{\partial t}$ stellt nun die zeitabhängige Wärmeerzeugungsrate bei der Sorption dar.

8.1 Integrale Auswertmethode

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{\partial \Delta T}{\partial t} dt &= \frac{1}{C} \int_0^{\infty} \frac{\partial Q^+}{\partial t} dt - \frac{r}{C} \int_0^{\infty} \Delta T dt \\ \Delta T(\infty) - \Delta T(0) &= \frac{1}{C} (Q^+(\infty) - Q^+(0)) - \frac{r}{C} \int_0^{\infty} \Delta T dt \end{aligned}$$

Randbedingungen:

$$t = 0: \Delta T(0) = 0, \quad Q^+(0) = 0$$

$$t = \infty: \Delta T(\infty) = 0, \quad Q^+(\infty) = Q^+$$

Daraus ergibt sich:

$$Q^+ = C \frac{r}{C} \int_0^{\infty} \Delta T dt \quad /16/$$

Mit Gl. /10/ folgt daraus:

$$Q^+ = \frac{C \frac{r}{C} s_{Th}}{\alpha R_{Th}} \int_0^{\infty} A(t) dt \quad /17/$$

Die Werte für $\frac{r}{C}$, C folgen aus den Eichungen.

Die gesamte freiwerdende Wärmemenge Q^+ wird ohne Kenntnis des Mechanismus und der Kinetik des Sorptionsprozesses bestimmt.

Weiterhin gilt:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \frac{1}{N_L} \frac{\partial \sum n_i q_i}{\partial t} \quad /18/$$

N_L Loschmidt'sche Zahl

n_i Zahl der sorbierten Moleküle im Zustand i

q_i Molare Sorptionswärme im Zustand i

Die molare Sorptionswärme sei belegungsunabhängig:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \frac{1}{N_L} \sum q_i \frac{\partial n_i}{\partial t}$$

Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} Q^+ &= \frac{1}{N_L} \sum (q_i \int_0^\infty \frac{\partial n_i}{\partial t} dt) \\ &= \frac{1}{N_L} \sum q_i (n_i^\infty - \underbrace{n_i^0}_0) = \frac{1}{N_L} \sum q_i n_i^\infty \end{aligned} \quad /19/$$

Existieren mehrere Endzustände, so läßt sich nur die mittlere Sorptionswärme $\bar{q}$ bestimmen:

$$\bar{q} = \frac{1}{\sum n_i^\infty} \sum q_i n_i^\infty = \frac{1}{n^0} \sum q_i n_i^\infty = \frac{N_L}{n^0} Q^+ \quad /20/$$

n^0 Gesamtzahl der sorbierten Moleküle

Existiert nur ein Endzustand, dann gilt für dessen Sorptionswärme:

$$q_{\text{End}} = \frac{N_L}{n^0} Q^+ \quad /21/$$

Das Integral $\int_0^\infty A(t) dt$ läßt sich planimetrisch (21) oder mit Hilfe der Simpson-Regel (36) ermitteln.

Die Qualität der integralen Auswertmethode zur Bestimmung der Sorptionswärmen hängt von der Stabilität der Gleichgewichtstemperatur über längere Zeit hinweg (mehrere Minuten) ab.

Bei Messungen bei 77 K trägt das ständige Sieden des flüssigen Stickstoffs trotz geeigneter Gegenmaßnahmen (12, 21) zu Schwankungen der Gleichgewichtstemperatur bei, die teilweise die Auswertgenauigkeit herabsetzen. Zwillingskalorimeter, die in Verbindung mit einem geeigneten Thermostatisierungssystem eine große Untergrundstabilität bei höheren Temperaturen ($T > 273$ K) aufweisen (9), wurden auf ihre Tauglichkeit bei 77 K noch nicht überprüft.

8.2 Annahme einer Kinetik 1. Ordnung

$$\frac{dn}{dt} = k_s (n^0 - n)$$

Daraus ergibt sich:

$$n = n^0 (1 - e^{-k_s t}) \quad /22/$$

k_s Geschwindigkeitskonstante

n^0 Zahl der zugegebenen Moleküle = Zahl der bei $t = \infty$ sorbierten Moleküle (n^∞)

n Zahl der zur Zeit t sorbierten Moleküle

Da nur ein Prozeß angenommen wurde, gilt gemäß Gl. /18/ und unter der Voraussetzung, daß q nicht von der Belegung abhängt:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \frac{1}{N_L} q \frac{\partial n}{\partial t}$$

Einsetzen der Ableitung von Gl. /22/ nach der Zeit ergibt:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \frac{n^0}{N_L} k_s q e^{-k_s t}$$

Einsetzen in Gl. /7/:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{n^0 q k_s}{N_L C} e^{-k_s t} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /23/$$

Für die Differentialgleichung der Form

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \sum_{i=1}^n \gamma_i e^{-k_i t} - \beta A \quad /24/$$

ergibt sich folgende Lösung:

$$A = \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i}{k_i - \beta} (e^{-\beta t} - e^{-k_i t}) \quad /25/$$

Aus Gl. /23/ folgt mit Gl. /24/ und /25/:

$$\Delta T = \frac{n^0 q k_s}{N_L C (k_s - \frac{r}{C})} (e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t}) \quad /26/$$

Hieraus ergibt sich mit Gl. /10/:

$$A(t) = \frac{\alpha R_{Th} n^0 q k_s}{s_{Th} N_L C (k_s - \frac{r}{C})} (e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t}) \quad /27/$$

k_s wird aus dem zeitlichen Verlauf der schnellen Widerstandsänderung bestimmt. k_s ist die Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses, wenn der eigentliche Adsorptionsschritt sehr viel schneller verläuft.

Wenn Gl. /27/ gültig ist, sollte sich aus der Steigung der Auftragung von $A(t)$ gegen $D(t) = (e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t})$ die Sorptionswärme q bestimmen lassen.

Im Falle des Ni/H₂-Systems bei 273 K wird bei Auftragung der gemessenen A(t)-Werte gegen die errechneten D(t)-Werte (unter Verwendung von $\frac{r}{Q}$ aus den Eichungen) im allgemeinen nur ein relativ kleiner Zeitbereich (2 min) gefunden, in dem A(t) linear von D(t) abhängt. Beim Pd/H₂-System bei 273 K sind die Abweichungen von der Linearität besonders stark ausgeprägt.

Dies ist auch im Rahmen der in Kap. 7.1 getroffenen Feststellungen und im Zusammenhang mit dem Auftreten einer langsamen Widerstandsänderung (Kap. 5.3) nicht verwunderlich. Es finden offensichtlich exotherme Folgereaktionen auf der Oberfläche statt, die die Gültigkeit der hier beschriebenen Auswertmethode in den meisten Fällen stark einschränken. Gl. /26/ stellt sich als gute Näherung dar, die den Temperaturverlauf qualitativ vernünftig wiedergibt, die sich aber in vielen Fällen nicht zur quantitativen Anpassung eignet.

8.3 Elovich- und Bangham-Gleichungen

a) Elovich-Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = \frac{1}{b t_0} e^{-b n}$$

oder in der Form

$$n = \frac{1}{b} \ln \left(\frac{t + t_0}{t_0} \right)$$

Differentiation nach der Zeit:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{b (t + t_0)} \quad /28/$$

Die Elovich-Gleichung wird beispielsweise zur Beschreibung der Kinetik der nichtdissoziativen Adsorption auf einer energetisch heterogenen Oberfläche herangezogen (37).

b) Bangham-Gleichung

$$\frac{dn}{dt} = a v (t + t_0)^{v-1}, \quad v > 1 \quad /29/$$

Diese wird vereinzelt zur Beschreibung der Kinetik der Chemisorption an Oxiden verwendet.

Gl. /28/ bzw. Gl. /29/ in Verbindung mit Gl. /18/ und Gl. /7/ führt analog Abschnitt 8.2 zu:

$$a) \quad \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{q}{N_L C b} \frac{1}{t + t_0} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /30/$$

$$b) \quad \frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{q a v}{N_L C} (t + t_0)^{v-1} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /31/$$

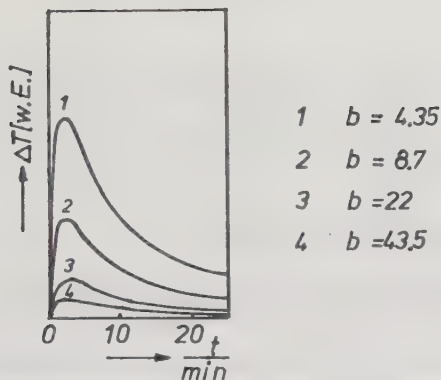
Die Differentialgleichungen /30/ und /31/ wurden von Černý et al. (3, 6) für verschiedene Werte von $\frac{r}{C}$, a , b , $v > 1$ numerisch gelöst (Abb. 13a,b).

Die Lösungen dieser Gleichungen können, auch bei dem Versuch, möglichst optimale Parameter a , b , v zu finden, bei gegebenem $\frac{r}{C}$ das Temperaturverhalten der Adsorption von Wasserstoff oder CO an Ni, Pd, Fe, Ti (11 - 24, 32, 33, diese Arbeit) nicht simulieren.

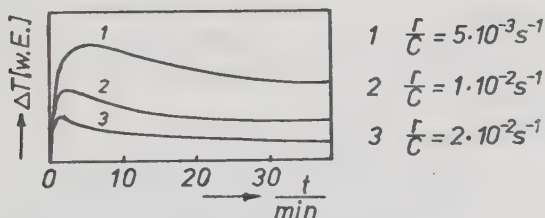
Selbst beim Auftreten langsamer Folgeprozesse, wie im Falle des Pd/H₂-Systems, sinkt die Temperatur im Kalorimeter einige Minuten nach der Gaszugabe wieder auf den Ausgangswert ab (Abb. 13c).

Im Falle der Elovich-Gleichung fällt hingegen die Temperatur wesentlich langsamer, bei Zugrundelegung der Bangham-Gleichung überhaupt nicht mehr auf den Ausgangswert ab. (Die in diesen Gleichungen angenommenen Werte für die Abkühlkonstante $\frac{r}{C}$ stimmen etwa mit den in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Werten überein.)

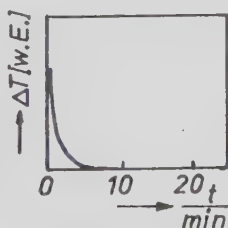
Der einfachen Anwendung der hier beschriebenen Gleichungen auf die Auswertung des Temperaturverhaltens der oben genannten



- a) Simulation des Temperaturverlaufs unter der Annahme der Gültigkeit der Elovich-Gleichung (3, 6) mit $\frac{r}{C} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$



- b) Simulation des Temperaturverlaufs unter der Annahme der Gültigkeit der Bangham-Gleichung, wobei $n_S = 5 \cdot 10^{-16} (t + t_0)^{0,75} \text{ Mol}$ mit $t_0 = 0,1 \text{ s}$ (6)



- c) Pd/H₂ bei 273 K; gemessener Temperaturverlauf;
 $\frac{r}{C} = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Sorptionssysteme steht außerdem die Tatsache entgegen, daß sich die schnelle Chemisorption nur durch den Gastransport zum Metallfilm als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erklären läßt (Kap. 5.2).

8.4 Neuer kinetischer Ansatz

8.4.1 Modell und mathematische Beschreibung

In dem folgenden Modell wird davon ausgegangen, daß der Adsorptionsprozeß mit dem Anströmen der Gasmoleküle und der sich anschließenden Chemisorption noch nicht beendet ist. Die Teilchen lagern sich in einer langsamen Folgereaktion in einen energetisch günstigeren Endzustand um.

Dieses Modell ist schematisch in Abb. 14 dargestellt und soll speziell für die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs an Metallfilmen gelten. Sinngemäß können die folgenden Ableitungen jedoch auch auf andere Adsorptions- oder Absorptionssysteme übertragen werden.

Der thermomolekulare Druckeffekt, der bei Temperaturdifferenzen im Sorptionsvolumen und im Gaszufuhrsystem auftritt, wird bei den folgenden mathematischen Beschreibungen vernachlässigt. Auf Grund der Näherungen, die später gemacht werden, tauchen keine temperaturabhängigen Terme explizit in der Beschreibung des zeitlichen Verlaufs der sorbierten Teilchenzahlen auf, so daß dies zu rechtfertigen ist.

Außerdem wird von dem einfachen geometrischen Modell ausgegangen, daß sich das Sorptionsvolumen formal von dem Gaszuleitungssystem, dessen Strömungswiderstand indirekt proportional zu k_g sein soll, getrennt darstellen läßt. Auf Grund der realen geometrischen Verhältnisse (Kap. 4) ist dies natürlich eine starke Vereinfachung, die aber, wie später gezeigt wird (Kap. 8.4.2), keinen großen Einfluß auf das reale Temperaturverhalten bei der Adsorption zu haben scheint.

8.4.1.1 Teilchenzahlen

Beim Öffnen der Pipette V_p strömt der Wasserstoff in das Sorptions-

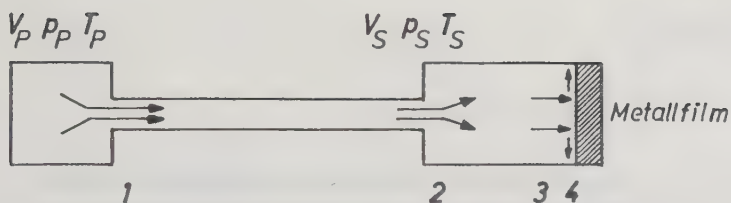


Abb. 14: Schematische Darstellung des Sorptionsvorgangs:

1. Ausströmen des Gases aus der Pipette
2. Einströmen in die Zelle
3. Dissoziative Adsorption in Zustand 1
4. Umlagerung in einen energetisch günstigeren Zustand 2

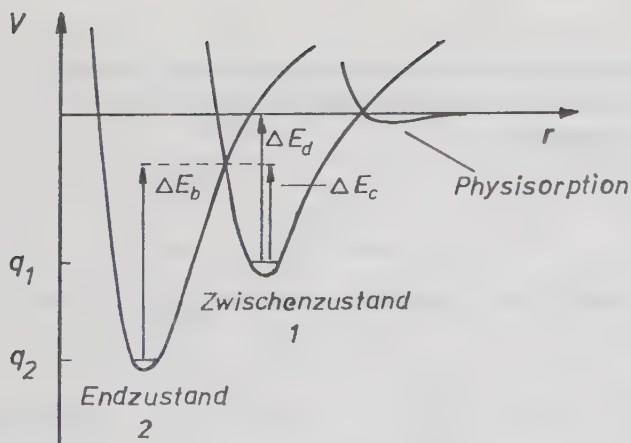


Abb. 15: Schematische Darstellung des Potentialdiagramms im Falle zweier energetisch unterschiedlicher Chemisorptionszustände in Anlehnung an (36, 39)

volumen V_S :

$$\frac{\partial p_P}{\partial t} = k_S (p_S - p_P) \quad /32/$$

p_P , p_S Druck in der Pipette bzw. im Sorptionsvolumen
 k_S Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses $\sim$
 (Strömungswiderstand) $^{-1}$

$$p_P = n_P \frac{k_B T_P}{V_P}, \quad p_S = n_S \frac{k_B T_S}{V_S} \quad /33/$$

n_P , n_S Zahl der H_2 -Moleküle in der Pipette bzw. im
 Sorptionsvolumen

T_P , T_S Temperatur in der Pipette bzw. im Sorptionsvolumen

Aus Gl. /32/ und /33/ ergibt sich:

$$\frac{\partial n_P}{\partial t} = k_S \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right) \quad /34/$$

Im Falle vernachlässigbarer Adsorptionseffekte ergäbe sich
 eine reine Expansion des Wasserstoffs aus der Pipette in
 das Sorptionsvolumen:

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = - \frac{\partial n_P}{\partial t} = - k_S \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right)$$

Im Falle zusätzlicher Adsorption im Volumen V_S durch den
 Metallfilm gilt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_S}{\partial t} = & - k_S \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right) \\ & - \vec{k}_1 n_S + \vec{k}_1 n_{H-\Theta_1}^x \end{aligned} \quad /35/$$

Für die zeitliche Änderung der Zahl der H-Atome im Chemi-
 sorptionszustand 1 ($n_{H-\Theta_1}$) gilt:

$$\frac{\partial n_{H-01}}{\partial t} = 2 \vec{k}_1 n_S - 2 \overleftarrow{k}_1 n_{H-01}^x - \vec{k}_2 n_{H-01} + \overleftarrow{k}_2 n_{H-02} \quad /36/$$

Für die zeitliche Änderung der Zahl der H-Atome im Chemisorptionszustand 2 (n_{H-02}) folgt:

$$\frac{\partial n_{H-02}}{\partial t} = \vec{k}_2 n_{H-01} - \overleftarrow{k}_2 n_{H-02} \quad /37/$$

$\vec{k}_1$, $\overleftarrow{k}_1$, $\vec{k}_2$, $\overleftarrow{k}_2$ sind keine "echten" Geschwindigkeitskonstanten, da in ihnen noch implizit die Zahl der jeweils zur Verfügung stehenden freien Chemisorptionsplätze oder/und konfigurationsabhängige Terme enthalten sind.

Da die maximalen Temperaturänderungen während der Sorptionsprozesse bei etwa $5 \cdot 10^{-4}$ K liegen, spielt die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten keine Rolle.

Um die Bedeutung von $\vec{k}_1, \dots, \overleftarrow{k}_2$ zu demonstrieren, soll für die Beziehung zwischen den H_2 -Molekülen in der Gasphase und den H-Atomen im Chemisorptionszustand 1 das Langmuir-Modell angenommen werden (analog (20)). Für die Beziehung zwischen den Atomen im Zustand 1 und im Zustand 2 gelte ein einfacher Umlagerungsmechanismus:

Dissoziative Adsorption im Zustand 1:

$$\vec{k}_1 = a \frac{k_B T_S}{V_S} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T_S}} \theta_1^2 e^{-\Delta E_a/RT}$$

Desorption:

$$\overleftarrow{k}_1 = d e^{-\Delta E_d/RT} ; x = 2 \text{ (in Gl. /35/, /36/)}$$

Umlagerung aus dem Zustand 1 in den Zustand 2:

$$\vec{k}_2 = c \theta_2 e^{-\Delta E_c/RT}$$

Umlagerung aus dem Zustand 2 in den Zustand 1:

$$\vec{k}_2 = b \theta_1 e^{-\Delta E_b/RT}$$

a, d, c, b	Konfigurations- und temperaturabhängige Terme
θ_1, θ_2	Zahl der freien Plätze in Zustand 1 bzw. 2
ΔE_a	Aktivierungsenergie für die Chemisorption in den Zustand 1 (≈ 0)
ΔE_d	Aktivierungsenergie der Desorption aus dem Zustand 1 ($\approx q_1$, Adsorptionswärme des Zwischenzustands)
ΔE_c	Aktivierungsenergie für die Umlagerung Zustand 1 - Zustand 2
ΔE_b	Aktivierungsenergie für die Umlagerung Zustand 2 - Zustand 1

Abb. 15 soll diese Modellvorstellungen veranschaulichen. Nicht dargestellt ist die Änderung der Potentialverläufe mit zunehmender Belegung.

Das Gleichungssystem /34/ - /37/ soll weiter vereinfacht werden:

- Die Rückreaktionen ($\vec{k}_1 n_{H-\theta_1}^x, \vec{k}_2 n_{H-\theta_2}$) werden vernachlässigt.
- Die Belegungs- und Konfigurationsabhängigkeit der "Geschwindigkeitskonstanten" $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ wird nicht beachtet. $\vec{k}_1, \vec{k}_2$ seien abschnittsweise (d. h. während jeweils einer Zugabe) konstant.

Diese Annahmen lassen sich für sehr kleine Gaszugaben ($n_{H_2}/F \ll \theta_{\text{Mono}}$, wobei F die Filmfläche darstellt) und für nicht zu hohe Belegungen ($\theta < \theta_{\text{Mono}}$, kein wesentlicher Druckanstieg, alle zugegebenen Teilchen werden adsorbiert) rechtfertigen.

Es sei:

- $k_1 := k_{\text{Diss}}$ Geschwindigkeitskonstante der dissoziativen Adsorption in den Zustand 1
- $k_2 := k_1$ Geschwindigkeitskonstante der "langsamen" Umlagerung in den Zustand 2

Dann gilt:

$$\frac{\partial n_P}{\partial t} = k_S \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right) \quad /38/$$

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = -k_S \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right) - k_{Diss} n_S \quad /39/$$

$$\frac{\partial n_{H-01}}{\partial t} = 2 k_{Diss} n_S - k_1 n_{H-01} \quad /40/$$

$$\frac{\partial n_{H-02}}{\partial t} = k_1 n_{H-01} \quad /41/$$

Die Lösungen ergeben sich in Anlehnung an (36).

Es sei:

$$\beta := \frac{k_S}{2} \left(1 + \frac{T_S V_P}{T_P V_S} \right) + \frac{k_{Diss}}{2}$$

$$\gamma := \beta^2 - k_S k_{Diss}$$

$n_{H_2}^0$ Zahl der zugegebenen Wasserstoffmoleküle

Dann folgt:

$$n_P = n_{H_2}^0 \frac{1}{2\gamma} \left(((\beta+\gamma) - k_S) e^{-(\beta-\gamma)t} - ((\beta-\gamma) - k_S) e^{-(\beta+\gamma)t} \right) \quad /42/$$

$$n_S = n_{H_2}^0 \frac{k_S}{2\gamma} \left(e^{-(\beta-\gamma)t} - e^{-(\beta+\gamma)t} \right) \quad /43/$$

$$\begin{aligned} n_{H-01} = 2 n_{H_2}^0 k_{Diss} k_S \left(- \frac{1}{2\gamma((\beta-\gamma) - k_1)} e^{-(\beta-\gamma)t} \right. \\ \left. + \frac{1}{2\gamma((\beta+\gamma) - k_1)} e^{-(\beta+\gamma)t} \right. \\ \left. + \frac{1}{k_{Diss} k_S - 2\beta k_1 + k_1^2} e^{-k_1 \cdot t} \right) \quad /44/ \end{aligned}$$

$$n_{H_2} = 2 n_{H_2}^0 \left(1 + \frac{k_1 (\beta + \gamma)}{2\gamma(\beta - \gamma) - k_1} e^{-(\beta - \gamma)t} - \frac{k_1 (\beta - \gamma)}{2\gamma(\beta + \gamma) - k_1} e^{-(\beta + \gamma)t} - \frac{k_{Diss} k_s}{k_{Diss} k_s - 2\beta k_1 + k_1^2} e^{-k_1 \cdot t} \right) \quad /45/$$

Auf Grund der experimentellen Erfahrung, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei nicht zu hohen Belegungen der Anströmprozeß ist (z. B. Kap. 5), muß gelten:

$$k_{Diss} \gg k_s > k_1$$

Daraus folgt:

$$\beta + \gamma \approx k_{Diss}$$

Da gilt

$$(\beta - \gamma)(\beta + \gamma) = \beta^2 - \gamma^2 = k_s k_{Diss}$$

folgt:

$$\beta - \gamma = \frac{k_s k_{Diss}}{(\beta + \gamma)} \approx \frac{k_s k_{Diss}}{k_{Diss}} = k_s$$

Terme der Form $\frac{1}{k_{Diss}} (e^{-k_{Diss} t}, e^{-k_s \cdot t})$ sind vernachlässigbar gegen die anderen in den Gleichungen /42/ - /45/ auftretenden Terme.

Dann gilt:

$$n_P = n_{H_2}^0 e^{-k_s t} \quad /46/$$

n_S vernachlässigbar

$$n_{H-\emptyset_1} = 2 n_{H_2}^0 \frac{k_s}{k_s - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_s t}) \quad /47/$$

$$n_{H-\emptyset_2} = 2 n_{H_2}^0 \left(1 - \frac{k_s}{k_s - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_s - k_1} e^{-k_s t} \right) \quad /48/$$

In den Gleichungen /47/ und /48/ sind die Geometrie und die Temperatur nicht mehr explizit enthalten.

Auf Grund der gemachten Näherungen sind die Gleichungen /46/ - /48/ gleichzeitig auch Lösungen des folgenden Differentialgleichungssystems, das nur den Anströmprozeß (1. Ordnung) und die Umlagerung (1. Ordnung) beschreibt:

$$\frac{\partial n_P}{\partial t} = - k_s n_P$$

$$\frac{\partial n_{H-\emptyset_1}}{\partial t} = 2 k_s n_P - k_1 n_{H-\emptyset_1}$$

$$\frac{\partial n_{H-\emptyset_2}}{\partial t} = k_1 n_{H-\emptyset_1}$$

Im Falle zweier Parallelprozesse auf dem Film ergäbe sich folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\frac{\partial n_P}{\partial t} = k_s \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right) \quad /49/$$

$$\frac{\partial n_S}{\partial t} = - k_s \left(\frac{T_S V_P}{T_P V_S} n_S - n_P \right)$$

$$- \overrightarrow{k_1} n_S + \overleftarrow{k_1} n_{H-\emptyset_1}^x - \overrightarrow{k_2} n_S + \overleftarrow{k_2} n_{H-\emptyset_2}^x \quad /50/$$

$$\frac{\partial n_{H-\Theta_1}}{\partial t} = 2 \vec{k}_1 n_S - 2 \overleftarrow{k}_1 n_{H-\Theta_1}^x \quad /51/$$

$$\frac{\partial n_{H-\Theta_2}}{\partial t} = 2 \vec{k}_2 n_S - 2 \overleftarrow{k}_2 n_{H-\Theta_2}^x \quad /52/$$

Analoge Vereinfachungen wie im Falle der Annahme eines Folgeprozesses (Gl. /34/ - /37/) führen zu folgender Lösung:

$$n_{H-\Theta_1} = 2 n_{H_2}^o (1 - e^{-k_s t}) \quad /53/$$

$$n_{H-\Theta_2} = 2 n_{H_2}^o \frac{k_1}{k_{Diss}} (1 - e^{-k_s t}) \approx 0, \quad /54/$$

$$\text{da } k_{Diss} \gg k_s > k_1$$

Das bedeutet, daß bei einer langsamen Parallelreaktion praktisch keine Teilchen aus der Gasphase den zweiten Zustand auf dem Film erreichen.

(Außerdem ist auch hier nur der Anströmprozeß geschwindigkeitsbestimmend für die Adsorption in die zwei Zustände.)

Die Annahme einer langsamen Parallelreaktion kann daher das zeitliche Temperatur- und Widerstandsverhalten, wie es vorher diskutiert wurde (Kap. 5, 7.1), nicht erklären.

8.4.1.2 Temperaturverlauf

Aus der berechneten Zeitabhängigkeit der Teilchenzahlen im Falle der Annahme des Folgereaktionsmodells (Gl. /47/, /48/) läßt sich der Temperaturverlauf ermitteln:

Beim Vorliegen zweier Adsorptionszustände gilt gemäß Gl. /18/:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \frac{1}{N_L} \left(\frac{\partial (n_1 q_1)}{\partial t} + \frac{\partial (n_2 q_2)}{\partial t} \right)$$

Bei Vernachlässigung der Belegungsabhängigkeit der molaren Sorptionswärmen q_1, q_2 für kleine Zugaben folgt:

$$\frac{\partial Q^+}{\partial t} = \frac{1}{N_L} \left(q_1 \frac{\partial n_1}{\partial t} + q_2 \frac{\partial n_2}{\partial t} \right) \quad /55/$$

Umrechnung Moleküle/Atome:

$$n_1 = \frac{1}{2} n_{H-\Theta_1}, \quad n_2 = \frac{1}{2} n_{H-\Theta_2}$$

Mit Gl. /7/ folgt:

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} = \frac{q_1}{2 N_L C} \frac{\partial n_{H-\Theta_1}}{\partial t} + \frac{q_2}{2 N_L C} \frac{\partial n_{H-\Theta_2}}{\partial t} - \frac{r}{C} \Delta T \quad /56/$$

Einsetzen der Zeitableitungen der Gleichungen /47/, /48/;
Lösung mit Hilfe der Gleichungen /24/, /25/:

$$\begin{aligned} \Delta T(t) &= \frac{n_{H_2}^0 k_s}{N_L C (k_s - k_1)} \cdot \\ &\left(\frac{k_s q_1 - k_1 q_2}{k_s - \frac{r}{C}} \left(e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t} \right) \right. \\ &\left. + \frac{k_1 (q_2 - q_1)}{k_1 - \frac{r}{C}} \left(e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_1 t} \right) \right) \quad /57/ \end{aligned}$$

Spezialfälle:

a) $k_1 = 0$ (keine Umlagerung) oder $q_1 = q_2$ (nur ein Adsorptionszustand):

$$\Delta T(t) = \frac{n_{H_2}^0 q_1 k_s}{N_L C (k_s - \frac{r}{C})} \left(e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t} \right) \quad /58/$$

Gl. /58/ ist erwartungsgemäß identisch mit Gl. /26/.

b) $k_1 = \frac{r}{C}$ (Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante = Abkühlkonstante)

$$\Delta T(t) = \frac{n_{H_2}^0 k_s}{N_L C (k_s - \frac{r}{C})} \cdot \left(\frac{k_s q_1 - \frac{r}{C} q_2}{k_s - \frac{r}{C}} (e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t}) + (q_2 - q_1) \frac{r}{C} t e^{-\frac{r}{C} t} \right) \quad /59/$$

8.4.2 Einfluß der Parameter k_s, k_1, q_1, q_2 auf den durch Gl. /57/ gegebenen Temperaturverlauf

Die Zahlenwerte von $n_{H_2}^0, N_L$ und C haben keinen Einfluß auf die Form des durch Gl. /57/ beschriebenen Temperaturverlaufs, so daß diese Konstanten zu B zusammengefaßt werden können:

$$\Delta T(t) = B \frac{k_s}{k_s - k_1} \cdot \left(\frac{k_s q_1 - k_1 q_2}{k_s - \frac{r}{C}} (e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t}) + \frac{k_1 (q_2 - q_1)}{k_1 - \frac{r}{C}} (e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_1 t}) \right) \quad /60/$$

B wird willkürlich gewählt, aber konstant gehalten.

Die Abkühlkonstante $\frac{r}{C}$ liegt bei den verwendeten Kalorimeterkugeln und bei evakuiertem Kalorimetermantel ($< 10^{-6}$ Pa) zwischen $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Für die folgenden Simulationen wird $\frac{r}{C} = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ gesetzt.

Die Abbildungen 16a-f zeigen die Abhängigkeit des durch Gl. /60/ beschriebenen Kurvenverlaufs von k_s, k_1, q_1, q_2 .

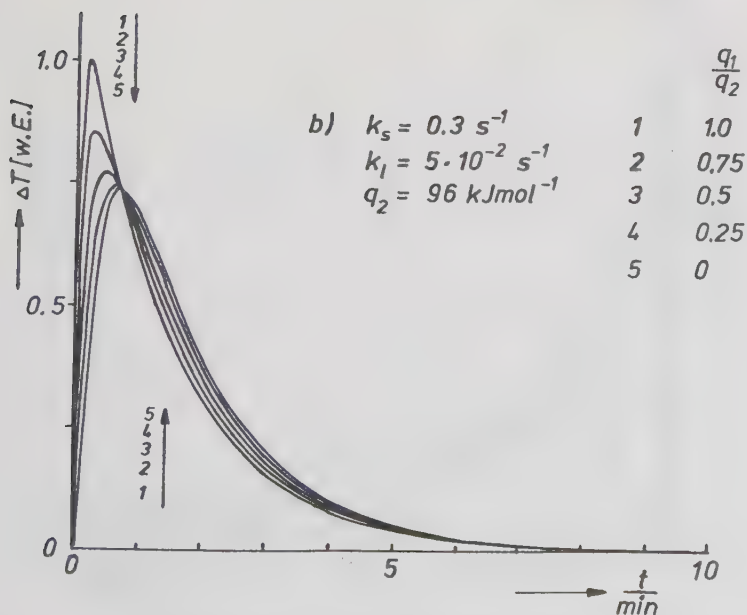
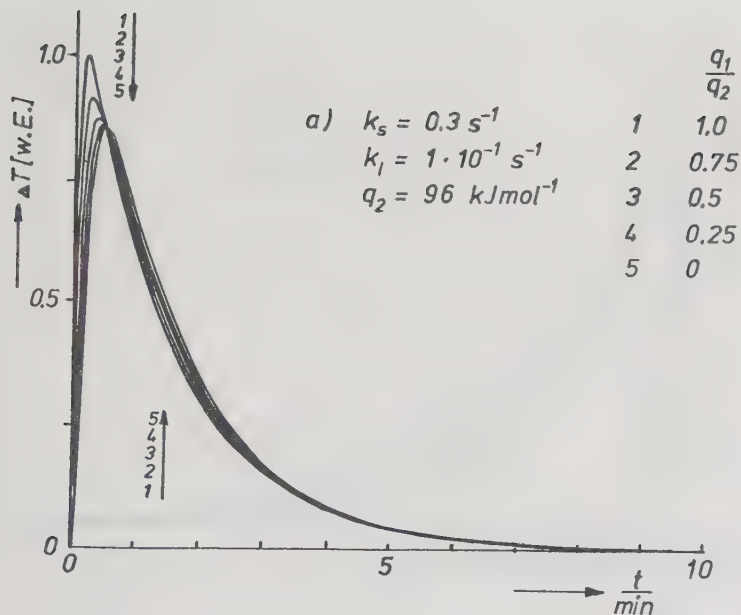


Abb. 16a,b: Temperaturverlauf gemäß Gl. /60/

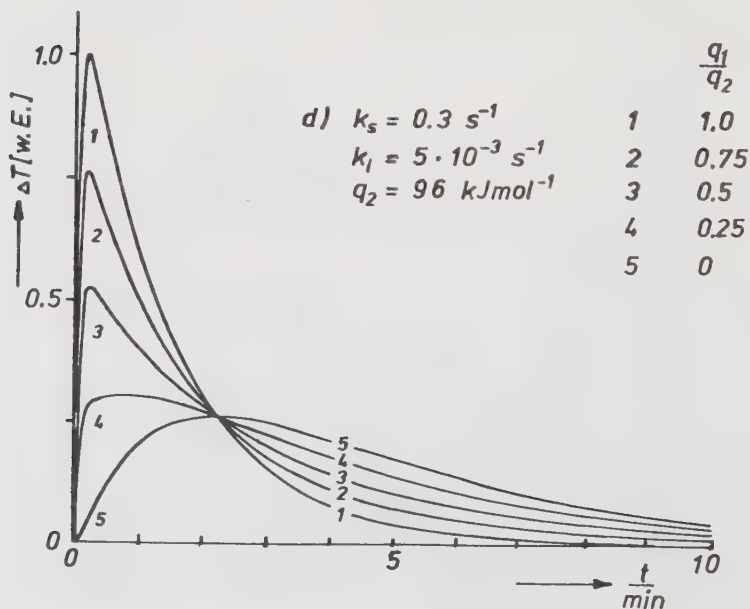
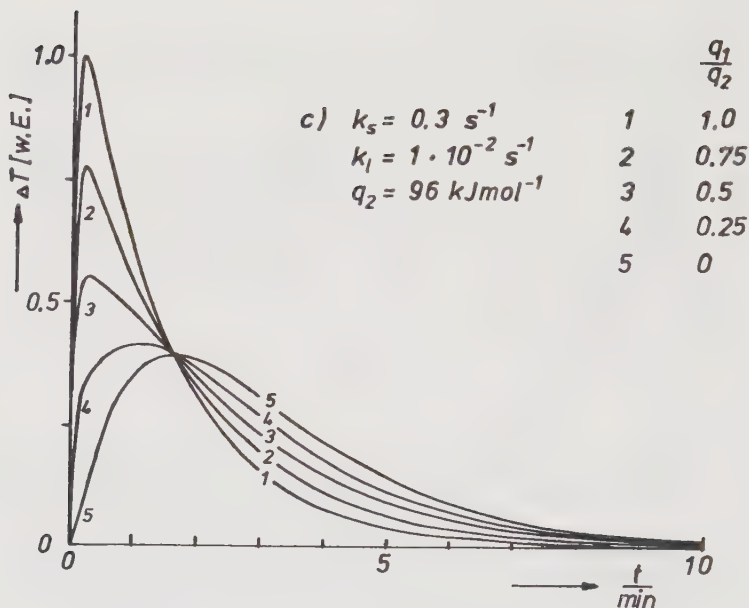


Abb. 16c,d: Temperaturverlauf gemäß Gl. /60/

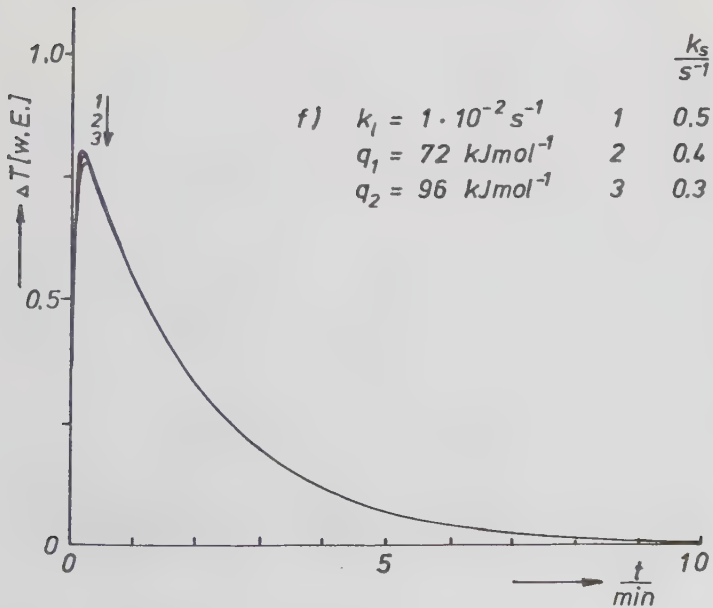
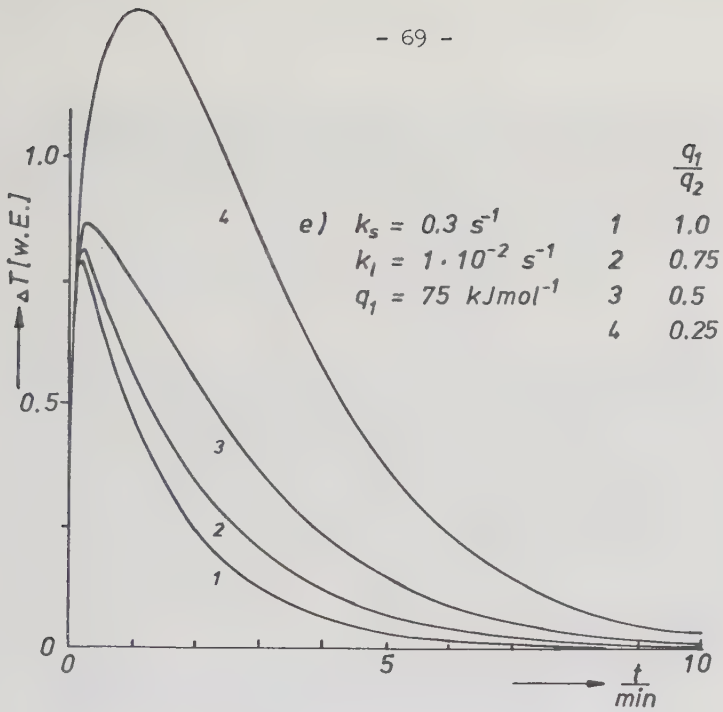


Abb. 16e,f: Temperaturverlauf gemäß Gl. /60/

In den Abbildungen 16a-d wird die Adsorptionswärme q_2 des Endzustands konstant gehalten. Damit ist auch die Fläche unter allen dort dargestellten Temperaturverläufen gleich, wie die Integration von Gl. /57/ zeigt:

$$\int_0^{\infty} \Delta T \, dt = \frac{n_{H_2}^0}{C \frac{r}{C} N_L} q_2 \quad , \quad \text{unabh. von } k_s, k_1, q_1$$

k_1 und q_1 werden variiert, k_s wird gleich $0,3 \, s^{-1}$ gesetzt. Die Kurve 1 in jeder dieser Abbildungen beschreibt den Temperaturverlauf ohne langsame Folgeprozesse ($k_1 = 0$, analog Gl. /26/ bzw. /58/).

Die charakteristischen Eigenschaften der Temperaturkurven sind die Lage und die Höhe des Maximums, sowie die Dauer des Temperaturabfalls.

Für $k_1 = 0$ (Kurven 1) liegt das Temperaturmaximum bei der Zeit t_M :

$$t_M = \frac{\ln k_s - \ln \frac{r}{C}}{k_s - \frac{r}{C}} \quad /61/$$

(Für die oben angegebenen Werte von k_s und $\frac{r}{C}$ ergibt sich:
 $t_M = 11,4 \, s$.)

Bei gegebenem Wert für k_1 nimmt die Höhe des Temperaturmaximums mit abnehmendem q_1 ab. Die Lage des Maximums verschiebt sich dabei zu höheren Zeiten. Der Temperaturabfall verläuft langsamer.

Ebenso verringert sich die Höhe des Temperaturmaximums mit abnehmendem k_1 bei gegebenem q_1 . Die Lage des Maximums verschiebt sich dabei allerdings je nach der Größe des Verhältnisses q_1/q_2 entweder zu kleineren Zeiten (in Richtung des Temperaturmaximums für $k_1 = 0$) oder zu höheren Zeiten.

Auf Grund dieser charakteristischen Abhängigkeit des Betrags und der Form von jedem der Parameter k_1, q_1 wird auch der experimentelle Temperaturverlauf bei gegebenem k_s -Wert und einem bestimmten q_2 -Wert im Rahmen gewisser Fehlergrenzen durch genau ein Wertepaar k_1, q_1 zu simulieren sein.

Abb. 16e zeigt, wie der Kurvenverlauf und die darunter liegende Gesamtfläche durch die Zunahme von q_2 bei konstant gehaltenem q_1 stark beeinflußt werden.

Vergleicht man die gerechneten Kurvenverläufe in den Abb. 16a-e mit dem experimentell ermittelten Temperaturverlauf, z. B. im Falle des Pd/H₂-Systems bei 273 K (Abb. 9), so lassen sich die charakteristischen Größenordnungen von k_1 und q_1/q_2 abschätzen: $k_1 \approx 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $q_1/q_2 > 50 \%$.

Aus Abb. 16f geht hervor, daß der Einfluß der Geschwindigkeitskonstante k_s auf den Kurvenverlauf im Rahmen bestimmter Grenzen ($0,3 \text{ s}^{-1} - 0,5 \text{ s}^{-1}$) nicht besonders groß ist.

Dies rechtfertigt auch nachträglich, daß trotz komplizierter Geometrie (endliches, nicht vernachlässigbares Leitungsvolumen) das Anströmen des Adsorptivs aus der Pipette durch einen einfachen Ansatz 1. Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_s (Gl. /3/, /32/, /34/) beschrieben wurde.

8.4.3 Bestimmung der Sorptionswärmen durch Simulation des gemessenen Temperaturverlaufs

8.4.3.1 Methode, Genauigkeit, Grenzen des Modells

Für den zeitlichen Verlauf des Schreiberausschlags ergibt sich aus Gl. /10/ und Gl. /57/:

$$A(t) = \frac{\alpha R_{Th} n_{H_2}^0 k_s}{s_{Th} N_L C (k_s - k_1)} \cdot \left(\frac{k_s q_1 - k_1 q_2}{k_s - \frac{r}{C}} \left(e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_s t} \right) + \frac{k_1 (q_2 - q_1)}{k_1 - \frac{r}{C}} \left(e^{-\frac{r}{C} t} - e^{-k_1 t} \right) \right) \quad /62/$$

Alle Größen außer k_s , k_1 , q_1 , q_2 sind bekannt oder durch Eichungen bestimmbar.

k_s ist durch die Auswertung der schnellen Widerstandsänderung (Kap. 5.2) oder in guter Näherung aus der Lage der Maximaltemperatur für nicht zu große Werte von k_1 ($k_1 \ll k_s$) gemäß Gl. /61/ bei bekanntem $\frac{r}{C}$ - Wert bestimmbar. Die nach beiden Methoden ermittelten Werte für k_s unterscheiden sich um maximal 15 %, was auf Grund des geringen Einflusses, den k_s auf den Temperaturverlauf hat, nicht weiter problematisch ist.

q_1 läßt sich in erster Näherung aus der Höhe des Temperaturmaximums unter Vernachlässigung der langsamen Kinetik ($k_1 = 0$) mit Hilfe von Gl. /27/ bestimmen, gemäß:

$$q_1 = \frac{s_{Th} N_L C (k_s - \frac{r}{C})}{\alpha R_{Th} n_{H_2}^0 k_s} \cdot \frac{A(t_M)}{e^{-\frac{r}{C} t_M} - e^{-k_s t_M}}$$

k_1 liegt in der Größenordnung von 10^{-2} s^{-1} (Abschnitt 8.4.2).

Da $0,5 < q_1/q_2 < 1,0$ (Abschnitt 8.4.2), wird für einen ersten Simulationsversuch q_1/q_2 gleich 0,8 gesetzt.

Die Variation obiger Ausgangswerte für k_s , k_1 , q_1 , q_2 führt schließlich zur besten Anpassung des gerechneten an den experimentellen Temperaturverlauf.

Für die Genauigkeit der auf diese Weise ermittelten Werte ergibt sich:

$$\frac{\Delta k_1}{k_1} \leq 30 \%, \quad \frac{\Delta q_1}{q_1} < 3 \%, \quad \frac{\Delta q_2}{q_2} \approx 5 \%$$

Die Genauigkeit der ermittelten Adsorptionswärme des Endzustands q_2 hängt jedoch, ähnlich wie im Falle der planimetrischen Bestimmung, entscheidend von der Stabilität der Gleichgewichtstemperatur in der Kalorimeterzelle ab.

Die Absolutwerte der Sorptionswärmen hängen außerdem von dem Fehler ab, der bei der Bestimmung der Größe der Gaszugaben gemacht wird. Auf Grund des in Kap. 4 aufgestellten Zusammenhangs zwischen der zugegebenen Gasmenge und den auftretenden Drucken, Temperaturen und Volumina nimmt die Genauigkeit bei der Bestimmung der sorbierten Gasmenge mit zunehmendem Gasdruck ab.

Hinzu kommt, daß das angegebene Modell, das die Belegungs- und Konfigurationsabhängigkeit von k_{Diss} , k_1 sowie die Rückreaktionen vernachlässigt, gerade bei hohen Belegungen und Drucken nicht mehr gültig ist. Experimentell zeigt sich jedoch, daß sich die Temperaturkurven in der Nähe der Monoschicht gut durch Gl. /27/ (also für $k_1 = 0$) beschreiben lassen, wenn für $n_{\text{H}_2}^0$ die Zahl der adsorbierten Teilchen entsprechend Gl. /1/ eingesetzt wird. Umlagerungsprozesse können an Hand des Temperaturverlaufs bei hohen Belegungen nicht mehr nachgewiesen werden (Pd/H_2 , Ni/H_2 bei 273 K). Für hohe Belegungen wird jedoch sicherheitshalber zum Vergleich auch eine integrale Auswertmethode zur Bestimmung der Sorptionswärmen hinzugezogen, da diese modellunabhängig ist.

3.4.3.2 Beispiele

Die Abbildungen 17 und 18 zeigen, mit welcher Genauigkeit die experimentell ermittelten Temperaturverläufe simuliert werden können, an Hand des Pd/H_2 -Systems bei 273 K. In den unteren Teilabbildungen 17 und 18 sind die als Funktion der Zeit gemessenen Temperaturverläufe durch die Kreise symbolisiert. Man sieht, daß die experimentellen Temperaturverläufe nicht beschrieben werden können, wenn nur ein Adsorptionszustand angenommen wird (gestrichelte Kurven). Mindestens zwei energetisch verschiedene Adsorptionszustände sind zur Simulation der experimentellen Temperaturverläufe notwendig (durchgezogene Kurven). Nach Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten durch die Simulationen lassen sich mit Hilfe von Gl. /47/, /48/ die Teilchenzahlen im Zwischenzustand 1 und im Endzustand 2 berechnen. Die oberen Teilabbildungen 17 und 18 zeigen die für Folgereaktionen typischen Verläufe (durchgezogene Kurven). Gestrichelt eingezeichnet sind zusätzlich die Kurven, die sich ergeben würden, wenn nur ein Adsorptionszustand vorläge.

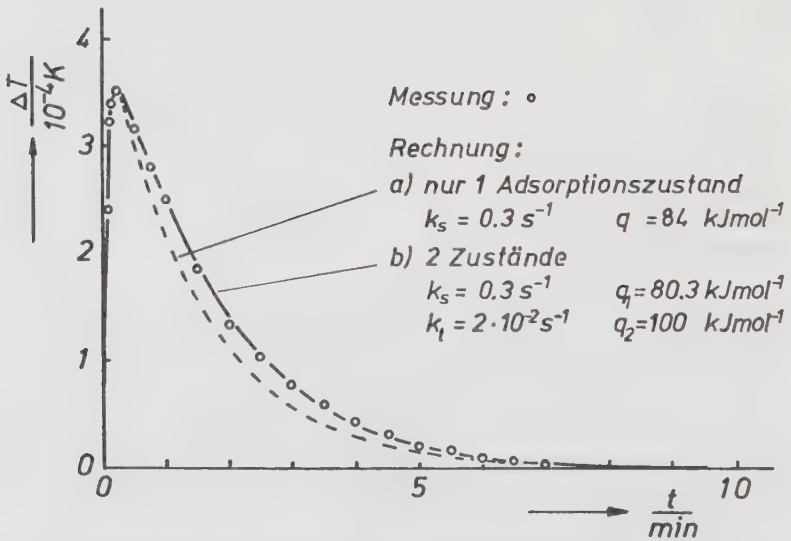
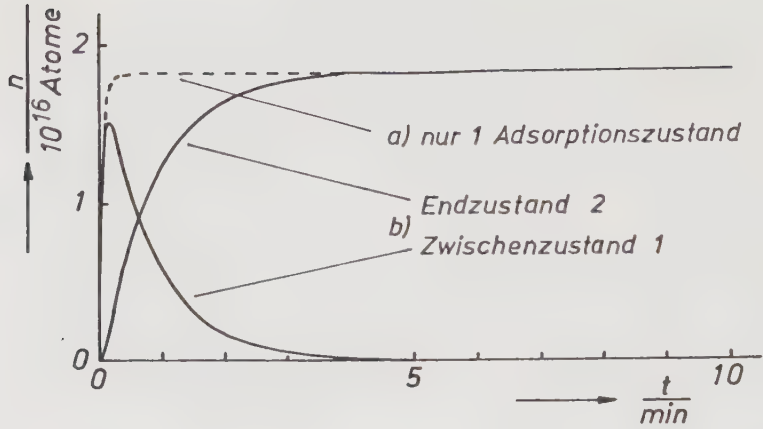


Abb. 17: Pd/H₂ bei 273 K, H₂-Vorbelegung: $0,12 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($0,14 \cdot \Theta_{\text{RMax}}$); zeitl. Verlauf der adsorbierten Teilchenzahlen und der Temperatur bei einer Zugabe von $9,14 \cdot 10^{15}$ H₂-Molekülen

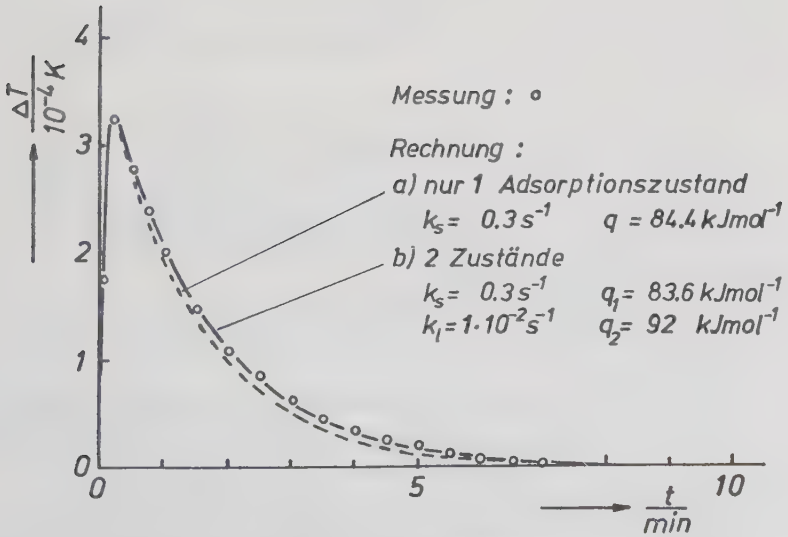
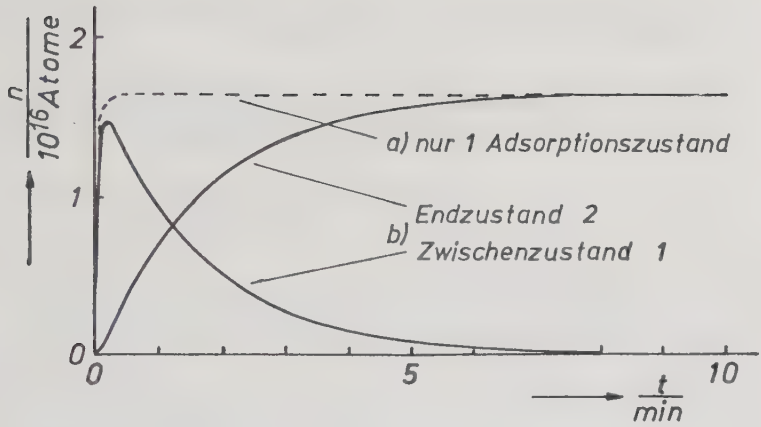


Abb. 18: Pd/H₂ bei 273 K, H₂-Vorbelegung: $1,13 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($1,3 \cdot \theta_{\text{RMax}}$); zeitl. Verlauf der adsorbierten Teilchenzahlen und der Temperatur bei einer Zugabe von $8,30 \cdot 10^{15}$ H₂-Molekülen

9. Versuch der Korrelation des Temperaturverlaufs und des Widerstandsverlaufs bei der Sorption

9.1 Übertragung des in Kap. 8.4 entwickelten Folgereaktionsmodells auf den zeitlichen Widerstandsverlauf

Wie in Kap. 5 beschrieben wurde, kann die langsame Widerstandsänderung bei der Sorption nur durch Folgeprozesse auf oder im Metallfilm erklärt werden. In erster Näherung soll daher versucht werden, die Widerstandsänderung durch die in Kap. 8.4.1.1 abgeleiteten und für zwei Adsorptions-schritte geltenden Beziehungen (Gl. /47/, /48/) darzustellen.

Diese für die dissoziative Adsorption des Wasserstoffs entwickelten Beziehungen sind von ihrer mathematischen Struktur her sowohl auf die molekulare Adsorption mit anschließender Umlagerung als auch auf Absorptionsprozesse, bei denen Folge-reaktionen auftreten, übertragbar. Die Voraussetzung dafür ist allerdings, daß auch die vielen Vereinfachungen und Annahmen, die in diesen Gleichungen enthalten sind, sinngemäß übertragen werden können.

Der spezifische Widerstand ρ soll von der Zahl der Teilchen in Zustand 1 und der Zahl der Teilchen in Zustand 2 abhängen. Für die Erklärung des Einflusses adsorbierter Teilchen auf den spezifischen Widerstand von Metallfilmen sind drei verschiedene Modelle angegeben:

- a) Die Dichte der freien Elektronen des Metalls wird durch Elektronentransfer zu den adsorbierten Teilchen (42, 43) geändert.
- b) Die oberste Atomlage des Metallgitters verliert durch die Bindung Adsorbat-Adsorbens ihre metallischen Eigenschaften (44).
- c) Die freie Weglänge der Elektronen im Metallverband wird durch die als zusätzliche Streuzentren wirkenden Adsorbat-Atome verringert (45).

Unabhängig von der Ursache der Widerstandsänderung läßt sich

der spezifische Widerstand nach der Belegung entwickeln:

Es sei:

$$\theta_1^k = \theta_1^{k-1} + \Delta\theta_1^k, \quad \theta_2^k = \theta_2^{k-1} + \Delta\theta_2^k$$

$\theta_{1,2}^k, \theta_{1,2}^{k-1}$ Belegungen im Zustand 1 bzw. 2 nach der k-ten
bzw. k-1-ten Zugabe

$\Delta\theta_{1,2}^k$ Belegungszunahme während der k-ten Zugabe

Dann gilt:

$$\varphi(\theta_1^k, \theta_2^k) = \varphi(\theta_1^{k-1} + \Delta\theta_1^k, \theta_2^{k-1} + \Delta\theta_2^k)$$

Taylorentwicklung:

$$= \varphi(\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}) +$$

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \theta_1} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot \Delta\theta_1^k + \frac{\partial \varphi}{\partial \theta_2} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot \Delta\theta_2^k \right) +$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta_1^2} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot (\Delta\theta_1^k)^2 \right.$$

$$+ 2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta_1 \partial \theta_2} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot \Delta\theta_1^k \cdot \Delta\theta_2^k$$

$$\left. + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \theta_2^2} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot (\Delta\theta_2^k)^2 \right) +$$

$$\frac{1}{6} (\dots) + \frac{1}{24} (\dots) + \dots + \frac{1}{n!} (\dots) + R_n$$

Für kleine Zugaben ($\Delta\theta_1, \Delta\theta_2 \ll \theta_{\text{Mono}}$):

$$\Delta\varphi^k = \varphi(\theta_1^k, \theta_2^k) - \varphi(\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}) =$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \theta_1} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot \Delta\theta_1^k + \frac{\partial \varphi}{\partial \theta_2} \bigg|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \cdot \Delta\theta_2^k \quad /63/$$

Es gilt:

$$\varphi = R d f$$

/54/

R Filmwiderstand

d Dicke des Metallfilms

f Geometriefaktor der Zelle

Wird der Widerstand des auf die Kugelzelle aufgedampften Metallfilms an den zwei gegenüberliegenden Pt-Ringfolien gemessen (Kap. 2.1), so gilt (41):

$$f = - \frac{\pi}{\ln \left(\tan \frac{\gamma}{2} \right)}$$

2γ Winkel, unter dem die äußeren Ringfolienränder vom Kugelmittelpunkt aus gesehen werden

($f \approx 1 - 1,5$)

Weiterhin gilt:

$$\Delta \theta_{1,2}^k = n_{H-\theta_{1,2}}^k / F$$

/65/

F Filmfläche

Aus Gl. /63/, /64/, /65/ folgt:

$$\begin{aligned} \Delta R^k(t) = & \left(\frac{1}{d F f} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta_1} \Big|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \right) \cdot n_{H-\theta_1}^k(t) \\ & + \left(\frac{1}{d F f} \frac{\partial \varphi}{\partial \theta_2} \Big|_{\theta_1^{k-1}, \theta_2^{k-1}} \right) \cdot n_{H-\theta_2}^k(t) \end{aligned} \quad /66/$$

Also:

$$\Delta R(t) = \alpha n_{H-\theta_1} + \beta n_{H-\theta_2} \quad /67/$$

α , β sind identisch mit den Ausdrücken, die in Gl. /66/ in Klammern stehen, und sind von der Vorbelegung abhängig.

Mit Gl. /47/, /48/ ergibt sich:

$$\Delta R(t) = 2 n_{H_2}^0 \left(\beta + \frac{(\alpha - \beta) k_s}{k_s - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{\beta k_1 - \alpha k_s}{k_s - k_1} e^{-k_s t} \right) \quad /68/$$

Für kleine t ($t \ll \frac{1}{k_1}$) gilt:

$$\Delta R(t) = 2 n_{H_2}^0 \frac{\alpha k_s - \beta k_1}{k_s - k_1} (1 - e^{-k_s t})$$

Diese Näherungsformel für kleine Zeiten rechtfertigt nachträglich die Bestimmung von k_s unter Zugrundelegung eines Prozesses 1. Ordnung mit Hilfe der Differenzenmethode (wie in Kap. 5.2 beschrieben wurde) auch im Falle sich anschließender langsamer Folgeprozesse.

9.2 Darstellung des durch Gl. /68/ beschriebenen Widerstandsverlaufs

Für k_s und k_1 werden charakteristische Werte ($0,3 \text{ s}^{-1}$ bzw. 10^{-2} s^{-1}), wie sie zur Simulation des Temperaturverlaufs verwendet wurden, in Gl. /68/ eingesetzt.

Abb. 19 zeigt den zeitlichen Verlauf des Widerstands in Abhängigkeit von den Parametern α und β .

Es gibt 12 verschiedene charakteristische Widerstandsverläufe.

9.3 Vergleich der gemessenen und der berechneten Widerstandsverläufe

Vergleicht man die in Abb. 19 dargestellten gerechneten Widerstandsverläufe mit den in Abb. 4 dargestellten gemessenen Widerstandsverläufen, so zeigt sich, daß alle nach dem Modell theoretisch möglichen Kurven auch in Wirklichkeit auftreten. Umgekehrt lassen sich die experimentell beobachtbaren Widerstandsänderungen qualitativ gut durch jeweils eine der gerechneten Widerstandskurven beschreiben.

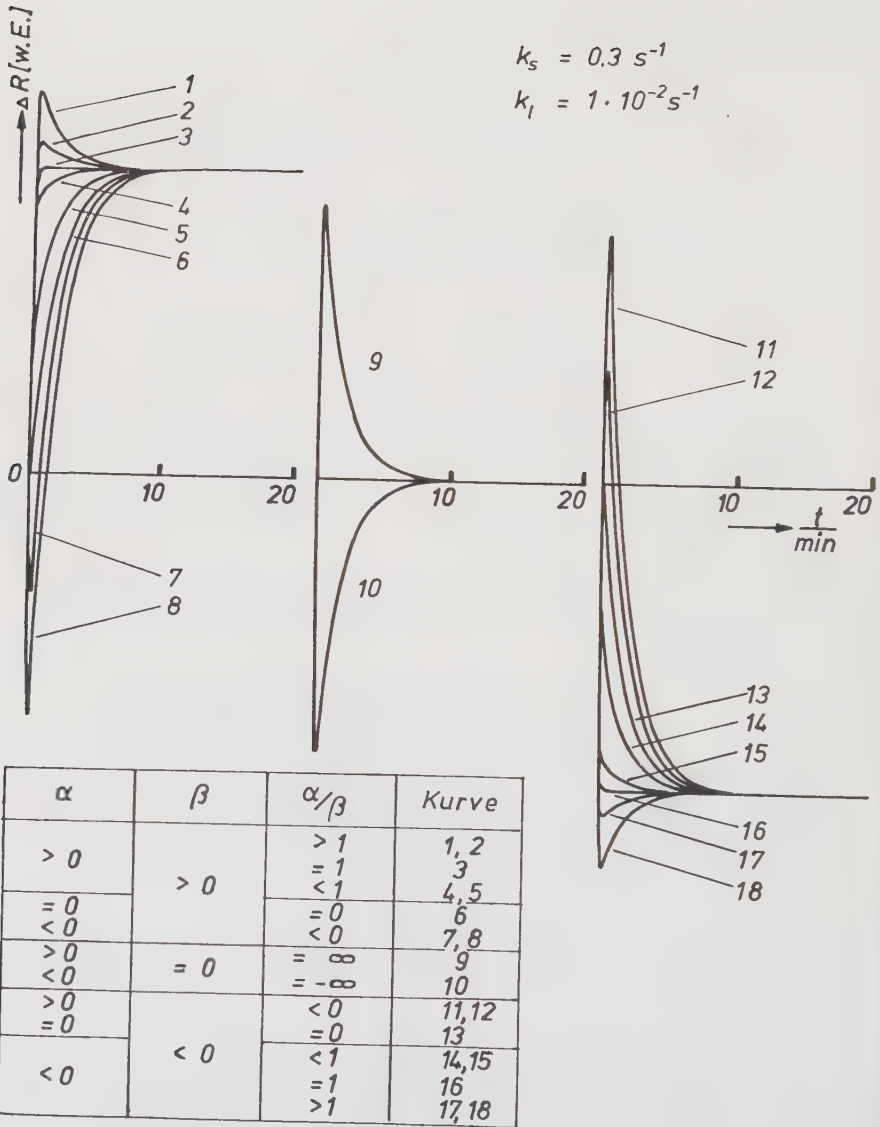


Abb. 19: Widerstandsverlauf gemäß Gl. /68/

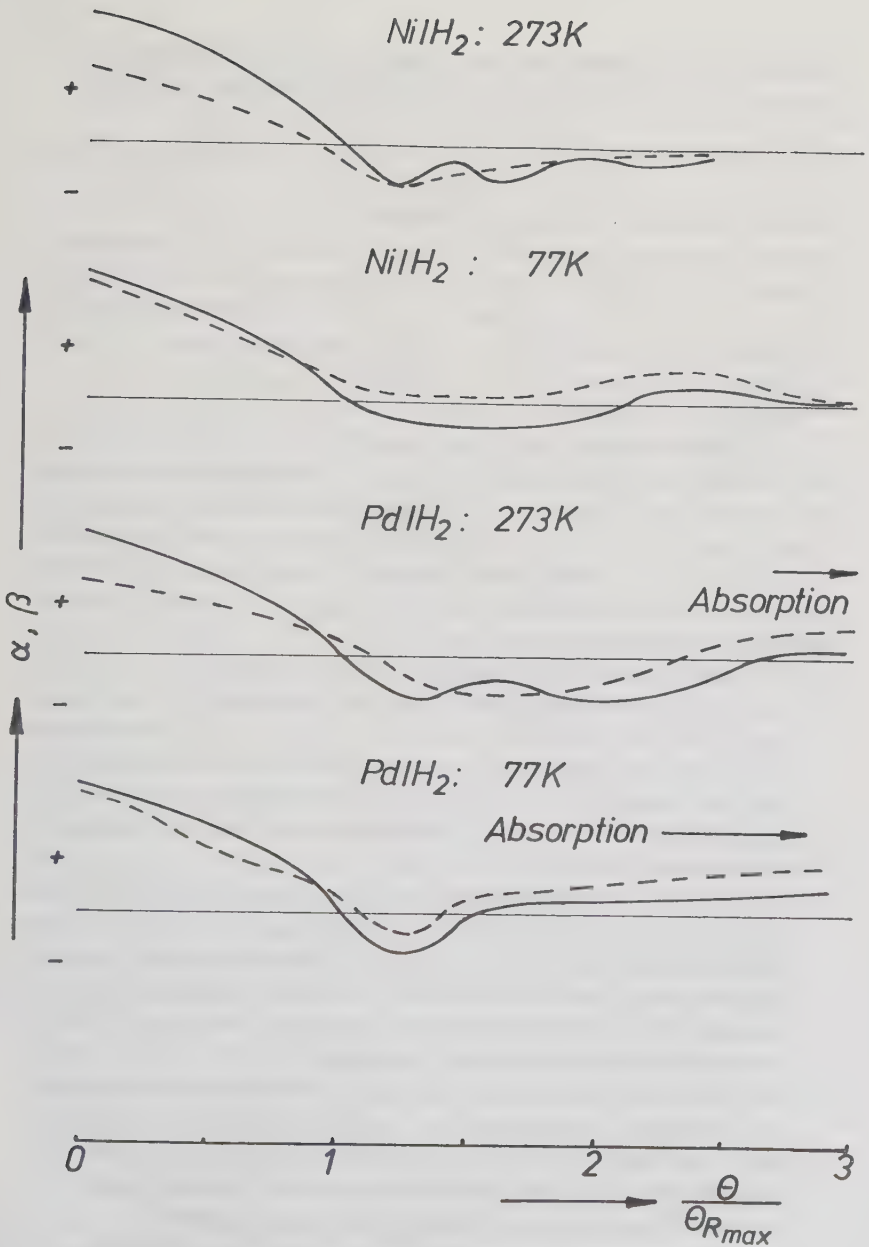


Abb. 20: Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Parameter α, β von der relativen Belegung α ---- β —

Entsprechend der Anwendung des Modells auf die verschiedenen Sorptionssysteme ergibt sich jeweils ein charakteristischer Verlauf von α und β in Abhängigkeit von der Belegung.

In Abb. 20 ist z. B. für die Systeme Ni/H₂ und Pd/H₂ bei 273 K bzw. 77 K der qualitative Verlauf von α und β in Abhängigkeit von der relativen Belegung dargestellt.

Besonders erwähnenswert ist, daß sich die beginnende Absorption im Falle des Pd/H₂-Systems durch eine charakteristische Zunahme von α und β zu positiven Werten hin bei höheren Belegungen (in Korrelation zum Verlauf der Sorptionswärmen (Kap. 10)) andeutet.

Die quantitative Simulation des jeweiligen Widerstandsverlaufs mit den aus dem jeweiligen Temperaturverlauf gewonnenen Werten für k_1 ist, trotz der frei zur Verfügung stehenden Parameter α und β , nur selten in befriedigender Form möglich. Im allgemeinen dauert die Widerstandsänderung nach einer Zugabe nämlich länger als die wahrnehmbare Wärmeentwicklung im Kalorimeter. Dafür kann es zwei Gründe geben:

- a) Die zahlreichen Vereinfachungen, die bei der Entwicklung des Folgereaktionsmodells sowie bei der Ableitung des daraus resultierenden Temperaturverlaufs einerseits und des Widerstandsverlaufs andererseits gemacht wurden, führen dazu, daß die langsame Kinetik des Temperaturverlaufs nicht unbedingt identisch mit der langsamen Kinetik der Widerstandsänderung sein muß.
- b) Für die Simulationen wurden nur zwei energetisch verschiedene Adsorptionszustände angenommen. Möglicherweise treten jedoch mehrere unterschiedlich schnelle Folgeprozesse auf, wobei mehrere energetisch verschiedene Sorptionszustände angestrebt werden. Bei sehr langsamen Folgeprozessen, bei denen die Geschwindigkeitskonstanten unterhalb von $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ liegen, läßt sich jedoch, auch auf Grund der begrenzten Stabilität der Gleichgewichtstemperatur, die zusätzlich freiwerdende Wärme kalorimetrisch kaum mehr nachweisen. Die Widerstandsänderung kann hingegen über längere Zeit (einige Stunden) hinweg bei stabilem Untergrund beobachtet werden.

10. Belegungsabhängigkeit der Sorptionswärmen und des elektrischen Widerstands im Vergleich zu früheren Untersuchungen

10.1 Pd/H₂ bei 273 K

Die Abbildungen 21 und 22 zeigen den Verlauf des elektrischen Widerstands und der Adsorptionswärmen des Zwischen- und Endzustands bei der Wasserstoffadsorption an zwei verschiedenen Pd-Filmen bei 273 K.

Die Schichtdicke des Films in Abb. 21 beträgt 11 nm. Er wurde mit einer Aufdampfgeschwindigkeit von 2,1 nm/min hergestellt und 90 min bei 96°C getempert. Dagegen beträgt die Schichtdicke des Films in Abb. 22 nur 6 nm. Die Aufdampfgeschwindigkeit betrug 1,4 nm/min. Er wurde 60 min bei 90°C getempert. Wie der Endwert des Widerstands und der Abfall der Adsorptionswärmen anzeigen, nimmt der dickere Film etwa ein Drittel mehr Wasserstoff auf als der dünne.

Die Differenz der Adsorptionswärmen des Endzustands und des Zwischenzustands ist beim dickeren Film größer als beim dünnen, obwohl die Wärme des Endzustands q_2 für kleine bis mittlere Belegungen in beiden Fällen im Rahmen der Fehlergrenzen etwa gleich groß ist.

Vergleicht man die beiden Filme auch hinsichtlich der Ausprägung ihrer langsamen Widerstandsänderungen (Kap. 5.3.5), so zeigt der dickere Film (Abb. 7a, Symbol (o)) einen wesentlich größeren Anteil der langsamen Widerstandsänderung an der Gesamtwiderstandsänderung als der dünnere Film (Abb. 7a, Symbol (x)).

Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte die starke Abhängigkeit der Filmstruktur (Kristallitgröße, Häufigkeitsverteilung der in der Oberfläche auftretenden verschieden indizierten Kristallflächen, Fehler in der Perfektion der einzelnen Kristallflächen) von den Herstellungsbedingungen und von der Schichtdicke sein.

Der Einfluß der Temperungsbedingungen und der Schichtdicke auf die Struktur von Palladiumfilmen konnte auch an Hand von Thermokraftmessungen in Korrelation zu Widerstandsmessungen gezeigt werden (53, 54).

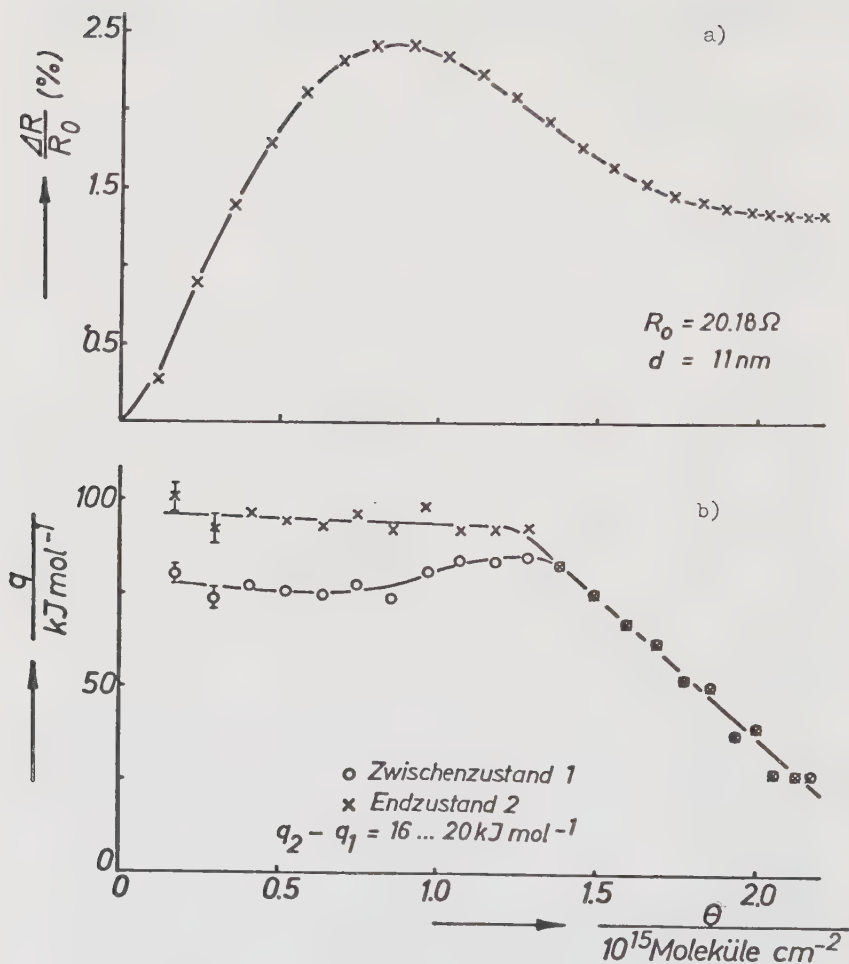


Abb. 21: Pd/H₂ bei 273 K; Belegungsabhängigkeit des Widerstands (a) und der Adsorptionswärmen (b)

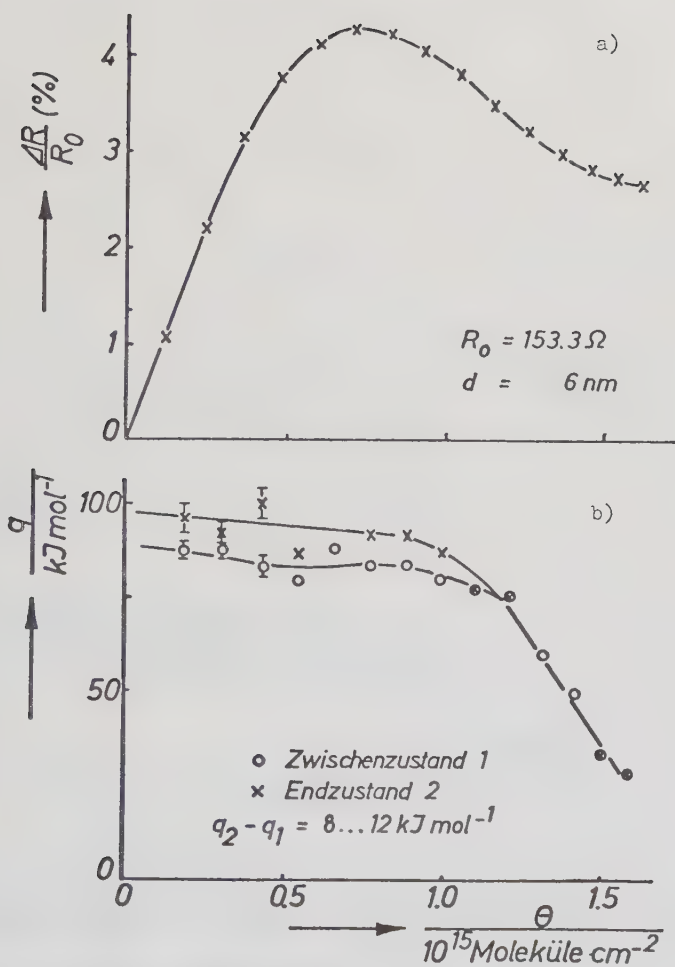


Abb. 22: Pd/H₂ bei 273 K; Belegungsabhängigkeit des Widerstands (a) und der Adsorptionswärmen (b)

Vermutlich ist daher der Primärschritt der Adsorption in den Zwischenzustand 1 charakteristisch für die a priori vorliegende Zahl und Größe der verschiedenen, für die Wassermoleküle aus der Gasphase direkt erreichbaren Kristallflächen. Die anschließende Umlagerung der durch Dissoziation entstandenen Wasserstoffatome kann mehrere Ursachen haben: Die auf energetisch ungünstigeren Kristallflächen primär lokalisierten H-Atome wandern zu energetisch günstigeren Kristallflächen, zu Kristallitkanten und -ecken oder zu Versetzungen. Ähnliche Vorstellungen werden z. B. von Bucur et al (46 - 49) vertreten auf Grund der Beobachtung langsamer Folgeprozesse bei der Adsorption und Absorption von Wasserstoff durch elektrolytisch abgeschiedenes polykristallines Palladium (Untersuchungen mit der Quarzkristall-Mikrowaage).

Die zweite Erklärungsmöglichkeit ist die langsame Bildung von energetisch günstigeren Wasserstoffüberstrukturen auf den einzelnen Kristallflächen, wie sie Conrad, Ertl und Latta (50) an 110- und 111-Pd-Einkristallflächen mit Hilfe von LEED beobachteten.

Vermutlich spielen jedoch beide Effekte eine gewisse Rolle. Dennoch ist interessant, daß der energetisch günstigste Endzustand im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht merklich von der Filmstruktur abhängt.

Genauere Aussagen über den Charakter des Folgeprozesses wären nur zu erhalten, wenn die Struktur des zur jeweiligen Messung verwendeten Palladiumfilms genauer bekannt wäre.

Abb. 23 zeigt die auf die Widerstandsmaxima (oberer Teil der Abbildung) normierten Verläufe der Adsorptionswärmen dreier verschiedener Palladiumfilme. Es sind die Schwerpunktskurven eingezeichnet.

Die entsprechenden Umlagerungsgeschwindigkeitskonstanten (k_1) sind im Vergleich zu der Geschwindigkeitskonstante des Anströmvorgangs in Abb. 24 dargestellt. k_1 ist nur schwach belegungsabhängig und liegt zwischen $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ab Belegungen von etwa einer 2/3 bis 3/4 Monoschicht ($1,5 \theta / \theta_{\text{RMax}}$) lassen sich Umlagerungsprozesse kalorimetrisch nicht mehr nachweisen ($k_1 < 5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

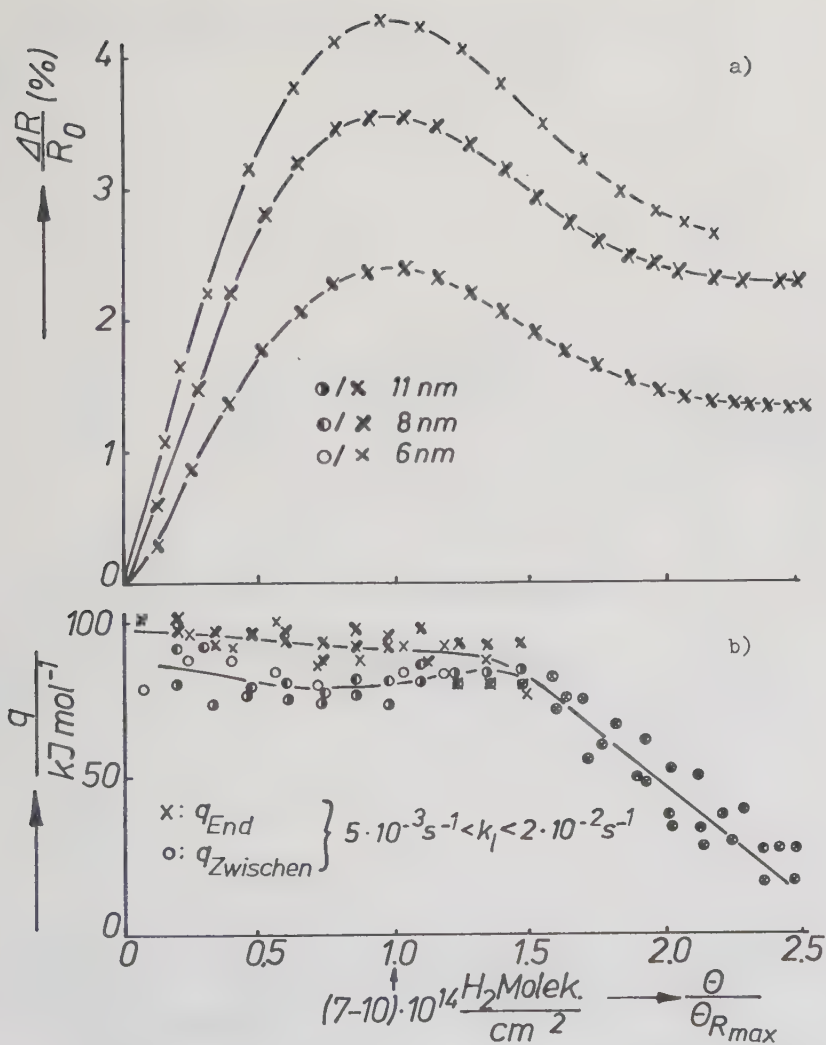


Abb. 23: Pd/H₂ bei 273 K; Abhängigkeit des Widerstands (a) und der Adsorptionswärmen (b) dreier Pd-Filme von der relativen Belegung

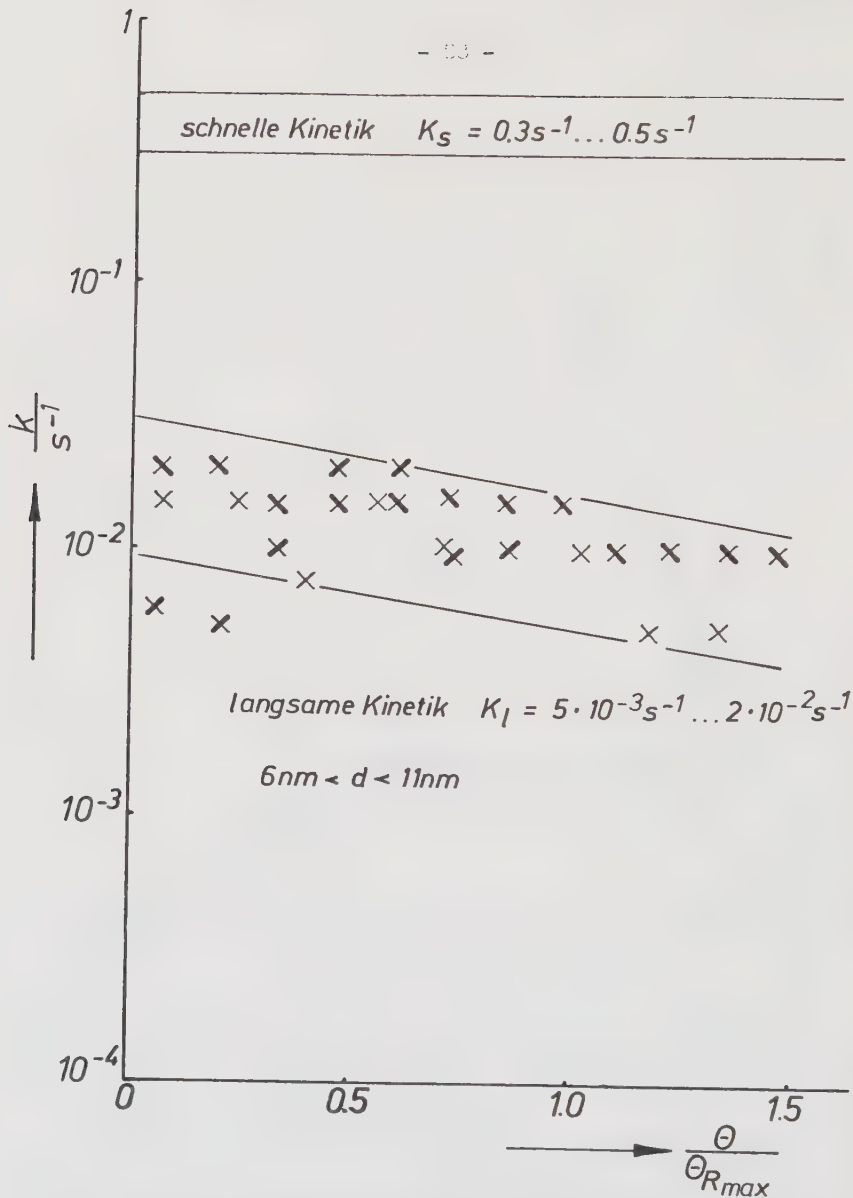


Abb. 24: Pd/H₂ bei 273 K; Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Umlagerungsprozesses von der relativen Belegung bei drei Pd-Filmen im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses

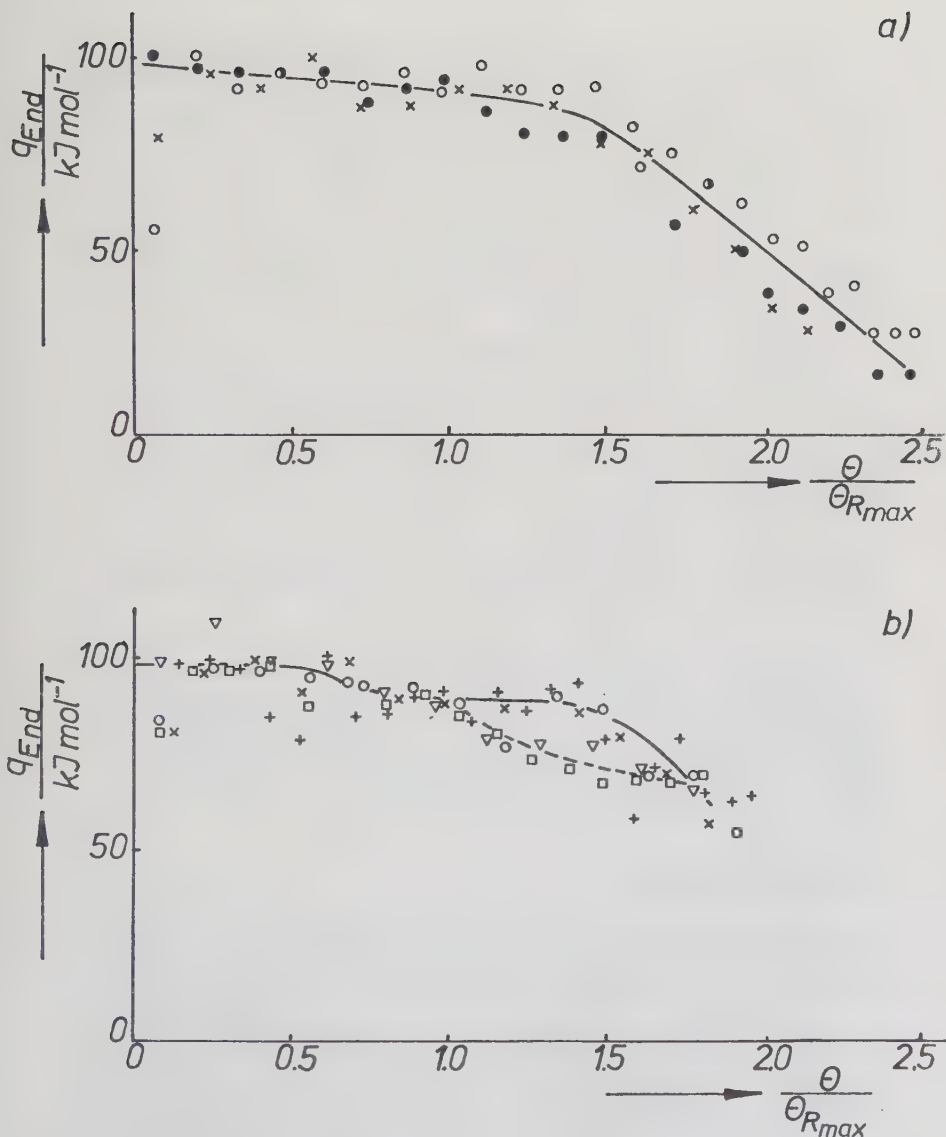


Abb. 25: Pd/H₂ bei 273 K; Abhängigkeit der Adsorptionswärme des Endzustands von der relativen Belegung bei verschiedenen Pd-Filmen
 a) Zelle aus Abb. 2b; rechnerische Auswertung
 b) Zelle aus Abb. 2a; planimetrische Auswertung (21)

Vergleicht man die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen kalorimetrischen Adsorptionswärmen mit den isosteren Adsorptionswärmen von H_2 an Pd (110) ($102 \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$) und Pd (111) (87 kJmol^{-1}) (50), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung für kleine bis mittlere Belegungen.

Bis zum Widerstandsmaximum fallen auch die von Löchner (21) planimetrisch ermittelten kalorimetrischen Adsorptionswärmen (Abb. 25b) mit den rechnerisch ermittelten Wärmen des Endzustands (Abb. 25a) zusammen.

Ab $\Theta/\Theta_{R_{\text{Max}}} = 1$ streuen die Löchner'schen Werte für die Adsorptionswärmen stark. Für höhere Belegungen bis zur Monoschicht ($\Theta/\Theta_{R_{\text{Max}}} = 1,9 - 2,5$) waren die Adsorptionswärmen mit der von Löchner verwendeten Kalorimeterzelle (Abb. 2a) auf Grund der in Kap. 7.2 beschriebenen Wärmeleitungssphänomene nicht mehr bestimmbar.

Mit Hilfe der verbesserten Kalorimeterzelle (Abb. 2b) können die Adsorptionswärmen hingegen bis zur Monoschicht verfolgt werden.

Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen spielen Absorptionseffekte bei 273 K und einem Druck bis zu 10^{-2} Pa noch keine merkliche Rolle. Erst bei einem Druck von größenordnungsmäßig 1 Pa deutet sich im zeitlichen Widerstandsverlauf (Abb. 4) und in der Belegungsabhängigkeit des Widerstands (Abb. 20) die beginnende Absorption an.

10.2 Pd/ H_2 bei 77 K

Das Pd/ H_2 -System bei 77 K wurde von Löchner (21) mit Hilfe kalorimetrischer Untersuchungen und Widerstandsmessungen bis zu einem H/Pd-Verhältnis von etwa 0,7 verfolgt. Wärmeleitungseffekte treten während des Aufbaus der Adsorptionsphase sowie im Koexistenzbereich von α - und β -Volumenphase nicht auf, da die zugegebenen Gasmengen innerhalb einiger Sekunden sorbiert werden und sich der Gleichgewichtsdruck nach jeder Gaszugabe bei Werten unterhalb von 10^{-6} Pa einstellt. Erst wenn der Wasserstoff nur noch in der Volumen- β -Phase vorliegt, findet mit jeder Zugabe ein starker Anstieg

des Gleichgewichtsdrucks statt (21). Außerdem ist in diesem Falle der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht mehr der Anströmprozeß. Der Einbau des Wasserstoffs dauert bis zu einer Stunde. Die auftretenden Wärmeleitungseffekte gestatten, fast unabhängig von der verwendeten Kalorimeterzelle, nicht mehr die Beobachtung des eigentlichen Adsorptionsvorgangs (Kap. 7.2) im zeitlichen Temperaturverlauf.

Die Diskussion und Interpretation des kalorimetrisch bestimmten Verlaufs der Adsorptions- und Absorptionswärmen sowie den Vergleich mit Literaturergebnissen findet man ausführlich dargestellt bei Löchner (21). Hier sollen daher nur Abweichungen zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und denen von Löchner (21) erläutert werden:

Abb. 26 zeigt den rechnerisch bestimmten Verlauf der Adsorptionswärmen dreier verschiedener Filme bei 77 K. Die Belegung wurde auf die Lage der Widerstandsmaxima (oberer Teil der Abb.) der Adsorptionsphasen normiert. Dabei wurde zur rechnerischen Auswertung nur ein Adsorptionszustand angenommen, d. h. es wurde $k_1 = 0$ bzw. $q_1 = q_2$ gesetzt, da das Abkühlverhalten bei der Adsorption nicht oder nur sehr gering vom Abkühlverhalten bei den Eichungen abwich. Dennoch zeigen sich im zeitlichen Verlauf des Widerstands (Abb. 4) auch langsame Folgeprozesse. Die von Löchner planimetrisch bestimmten Adsorptionswärmen (Abb. 28) liegen im Durchschnitt um 10 kJmol^{-1} über den rechnerisch bestimmten. Allerdings besitzen die planimetrisch bestimmten Wärmen im Gegensatz zu den rechnerisch bestimmten eine Streubreite von etwa 20 kJmol^{-1} . Auf Grund der schon erwähnten Tatsache (Kap. 8.1), daß die Gleichgewichtstemperatur im Kalorimeter bei 77 K nicht so stabil wie bei 273 K ist, sind die großen Schwankungen der planimetrierten Adsorptionswärmen zu verstehen. Da dennoch diese Wärmen im Mittel um 10 kJmol^{-1} über den rechnerisch bestimmten liegen, ist es nicht auszuschließen, daß langsame Folgeprozesse den Temperaturverlauf beeinflussen. Eine rechnerische Auswertung, die diese Tatsachen berücksichtigen würde (Annahme wenigstens zweier Adsorptionszustände), erscheint jedoch nur sinnvoll, wenn die Gleichgewichtstemperatur hinreichend stabil gehalten werden könnte.

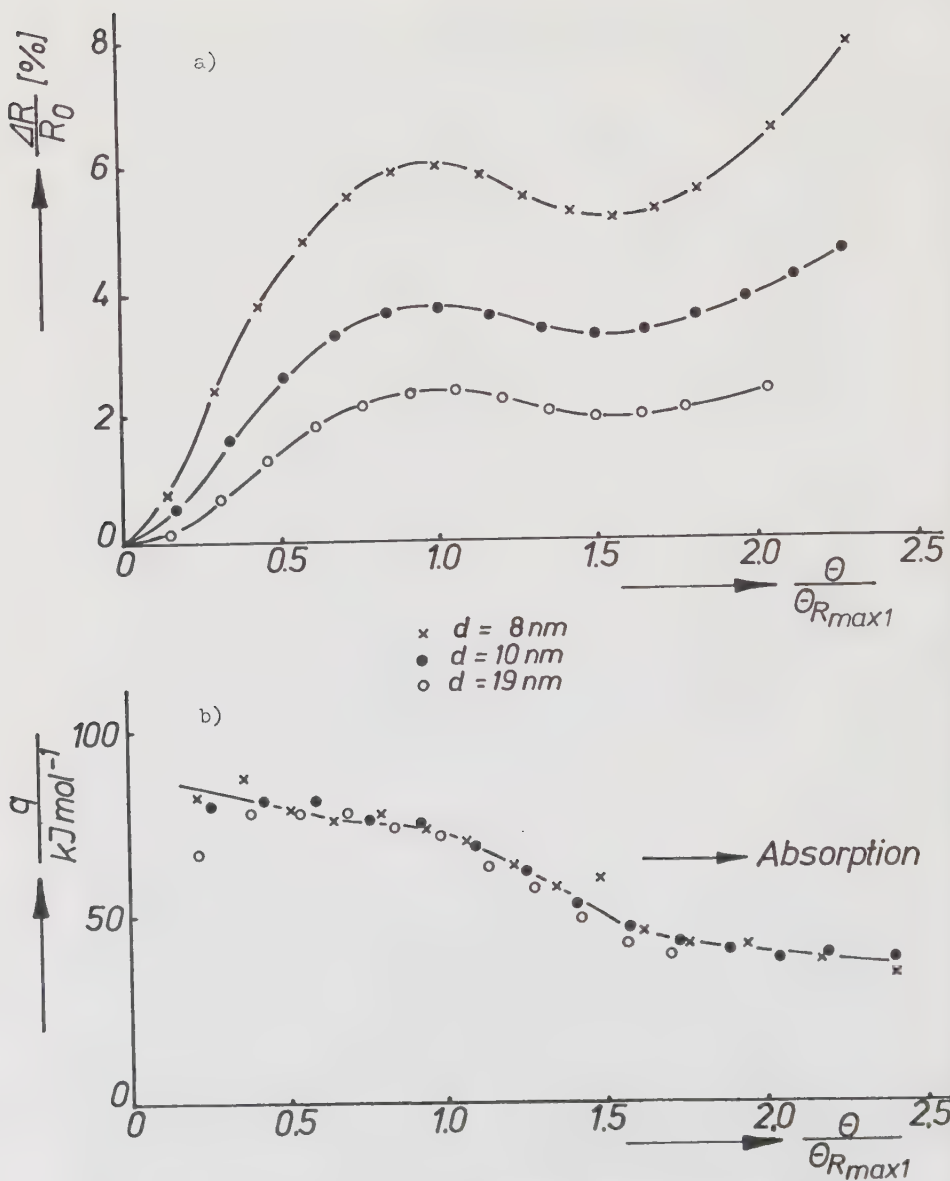


Abb. 26: Pd/H₂ bei 77 K; Abhängigkeit des Widerstands (a) und der Adsorptionswärme (b) dreier Pd-Filme von der relativen Belegung

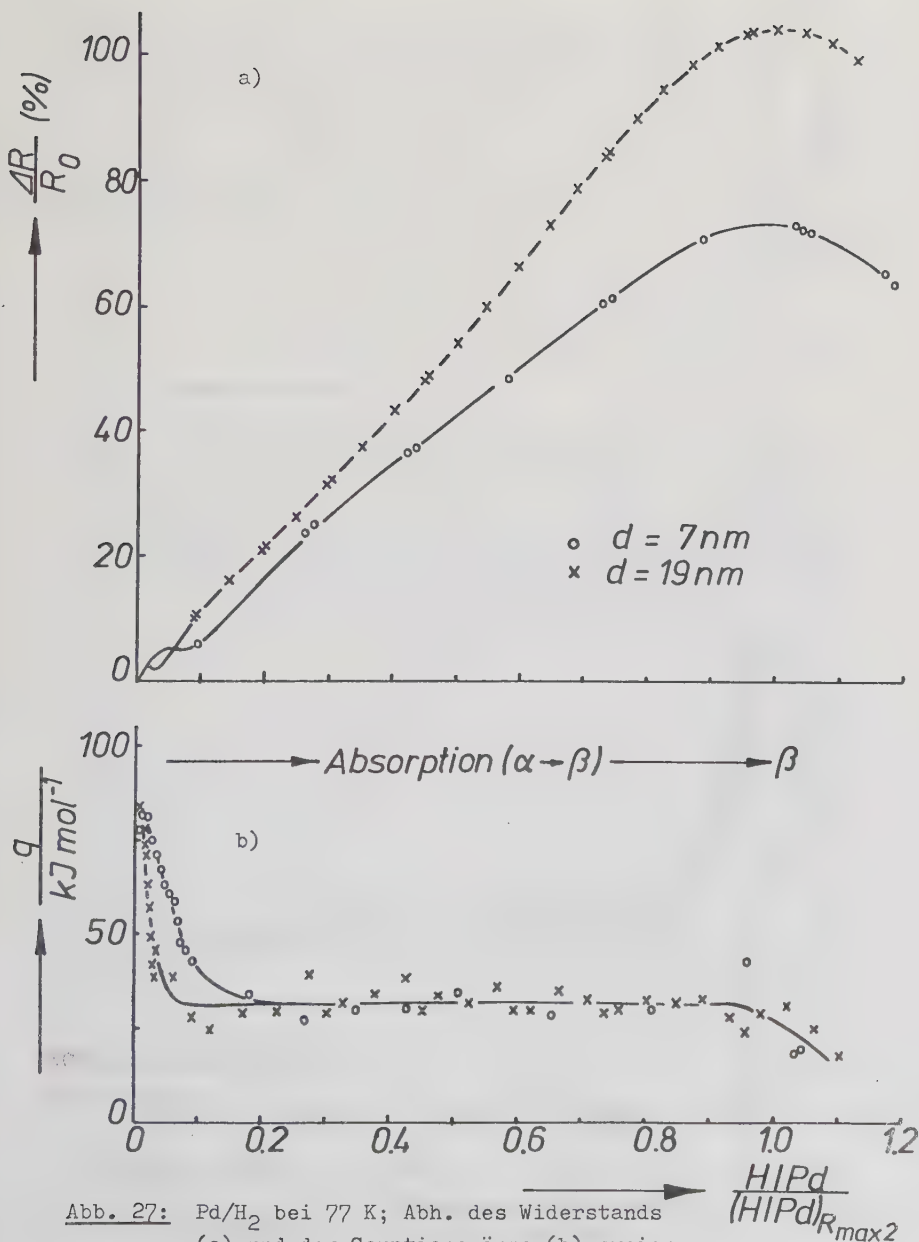


Abb. 27: Pd/H₂ bei 77 K; Abh. des Widerstands (a) und der Sorptionswärme (b) zweier Pd-Filme vom relativen H/Pd-Verhältnis

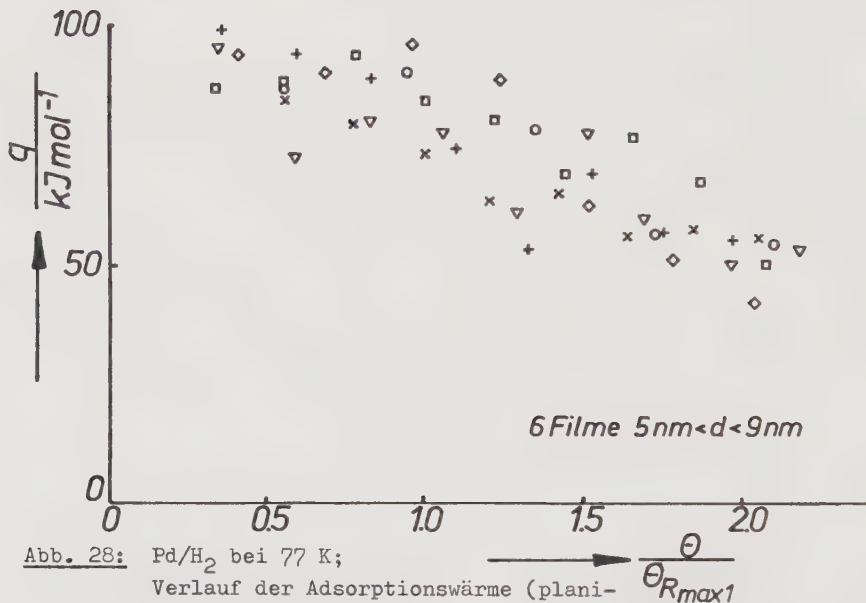


Abb. 28: Pd/H₂ bei 77 K;
Verlauf der Adsorptionswärme (planimetrische Auswertung) bei verschiedenen Pd-Filmen (21)

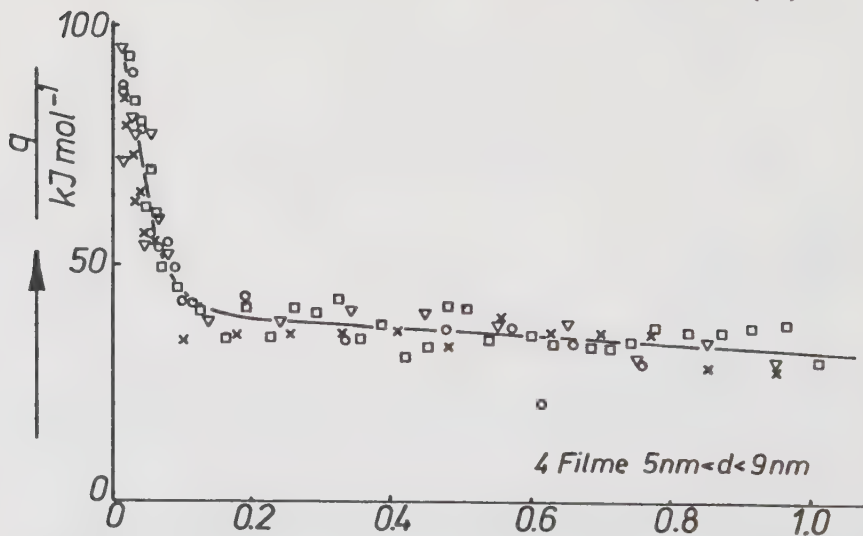


Abb. 29: Pd/H₂ bei 77 K;
Verlauf der Sorptionswärme (planimetrische Auswertung) bei verschiedenen Pd-Filmen (21)

Im Vergleich zu den Adsorptionswärmen des Endzustands bei 273 K liegen jedoch sowohl die rechnerisch als auch die planimetrisch bestimmten Adsorptionswärmen bei 77 K bei niedrigeren Werten. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bezüglich der Adsorption von Wasserstoff an Pd-Drähten (52) und Pt-Drähten (51) gemacht. Die Adsorptionswärmen liegen bei tieferen Temperaturen (77 K) jeweils bei niedrigeren Werten als bei höheren Temperaturen (273 K). Folgeprozesse, die auch bei 77 K zu energetisch günstigeren Adsorptionszuständen führen, scheinen daher, wenn sie überhaupt auftreten, nur sehr langsam abzulaufen und sind dadurch kalorimetrisch schwer nachzuweisen.

Der Übergang von der Adsorptionsphase in die Absorptionsphasen verläuft kontinuierlich und setzt schon bei Belegungswerten ein, bei denen bei 273 K die Monoschicht noch nicht aufgebaut ist (Abb. 23, Abb. 26). Abb. 27 zeigt die Adsorption und die sich anschließende Absorption durch zwei unterschiedlich dicke Pd-Filme. Die Wasserstoffaufnahme wurde auf das zweite Widerstandsmaximum (obere Grenze des Koexistenzbereichs von α - und β -Phase) bei $H/Pd = 0,66$ normiert. Sowohl im Widerstandsverlauf als auch im Verlauf der Sorptionswärmen wird deutlich, daß das Verhältnis von adsorbiertem zu absorbiertem Wasserstoff bei dünnen Filmen größer ist als bei dickeren. Dieser Effekt sollte bei dem von Löchner (21) dargestellten Verlauf der Sorptionswärmen verschieden dicker Filme stärker zum Ausdruck kommen als es der Fall ist (Abb. 29). Die Absorptionswärmen im α - β -Koexistenzbereich liegen auch bei Löchner im Mittel bei etwas höheren Werten als die in dieser Arbeit. Da letztere zum Teil auch planimetrisch bestimmt wurden, muß dies mit der unterschiedlichen Berücksichtigung des Temperaturuntergrunds im Kalorimeter zusammenhängen. Jedoch sollten auch Folgeprozesse in den Absorptionsphasen auftreten, da langsame Widerstandsänderungen (Abb. 4) beobachtet werden.

10.3 Andere Systeme und Ausblick

Wie in Kap. 7 bereits erwähnt wurde und auch an Hand der

Widerstandsänderungen (Abb. 4) deutlich wird, treten bei allen bisher untersuchten Sorptionssystemen Folgeprozesse auf. Nur zeigt sich dies im Falle des Pd/H₂-Systems und des Fe/CO-Systems (35) auch im Temperaturverlauf besonders deutlich.

Eine notwendige Voraussetzung für die Auswertung langsamer Folgeprozesse in der Kalorimetrie ist die Aufzeichnung des Temperaturverlaufs über längere Zeiten hinweg (> 10 min). So zeigt die Nachauswertung einer kalorimetrischen Messung am Ni/D₂-System, bei der die entsprechenden Temperaturverläufe hinreichend lange aufgezeichnet wurden (14), Folgereaktionen:

Bisher wurde für das Ni/D₂-System bei 273 K eine Adsorptionswärme von $79 \text{ kJmol}^{-1} \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$ für kleine Belegungen angegeben. Eine Nachauswertung ergab eine Adsorptionswärme von $78,6 \text{ kJmol}^{-1}$ für den Zwischenzustand, eine Umlagerungsgeschwindigkeitskonstante von 10^{-2} s^{-1} und eine Adsorptionswärme von $85,7 \text{ kJmol}^{-1}$ für den Endzustand bei einer Anfangsbelegung von $10^{14} \text{ H}_2\text{-Moleküle/cm}^2$. Bei weiteren Gaszugaben lag die Differenz zwischen End- und Zwischenzustand bei $4 - 8 \text{ kJmol}^{-1}$.

Genauere rechnerische Auswertungen des Temperaturverlaufs bei der Adsorption von H₂ an Nickel könnten vielleicht die zwischen den bisherigen kalorimetrischen Adsorptionswärmewerten ($75 - 79 \text{ kJmol}^{-1}$ (14)) einerseits und den isothermen Adsorptionswärmewerten (Ni (100), Ni (110), Ni (111): $90 - 98 \text{ kJmol}^{-1}$ (58)) sowie den aus Desorptionsspektren gewonnenen Werten (β_1 -Zustand: $79 \pm 6 \text{ kJmol}^{-1}$, β_2 -Zustand: $90 \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$ (59)) andererseits bestehenden Differenzen klären helfen.

Besonders interessant wäre es, die Zerfallswärme des Kohlenmonoxids an Eisen (33, 60, 61) mit Hilfe des bisher verwendeten Folgereaktionsmodells (möglicherweise bei geringen Abänderungen) aus dem Temperaturverlauf im Kalorimeter zu ermitteln.

Eine Weiterentwicklung des Modells zur Beschreibung von Reaktionen verschiedener adsorbierter Spezies sollte schließ-

lich die Kenntnisse über die Kinetik und die Energetik der heterogenen Katalyse mit Hilfe kalorimetrischer Messungen erweitern. Als Voraussetzung für solche weitergehenden Pläne muß jedoch die Temperaturstabilität im Kalorimeter, vor allem bei tiefen Temperaturen, verbessert werden. Auch sollte die Möglichkeit von kalorimetrischen Messungen bei höheren Temperaturen ($T > 273$ K) gegeben werden. Dazu sollte ein geeigneterer Thermostat in Anlehnung an bereits existierende (8, 62) konstruiert werden.

11. Zusammenfassung

Durch geometrische Veränderungen an den bisher verwendeten Kalorimetern wurde der Einfluß von Wärmeleitungseffekten auf den Temperaturverlauf bei der Sorption bei höheren Gasdrücken entscheidend reduziert. Es gelingt jetzt, auch Adsorptionswärmen bei 273 K in der Nähe der Monoschicht ($p = 10^{-3} - 10^{-2}$ Pa) zu messen.

Bei allen untersuchten Systemen (Ni/CO , Ni/H_2 , Pd/H_2) schließt sich bei der Sorption an die nur einige Sekunden dauernde schnelle Widerstandsänderung eine langsame, etwa 10 - 45 min dauernde Widerstandsänderung an.

Die schnelle Widerstandsänderung wird durch den Strömungswiderstand des Verbindungsrohres zwischen Gaspipette und Meßzelle bestimmt.

Die langsame Widerstandsänderung ist systemspezifisch, temperatur- und belegungsabhängig. Der prozentuale Anteil der langsamen Widerstandsänderung an der Gesamtwiderstandsänderung hängt von den Filmherstellungsbedingungen und der Schichtdicke ab. Die langsame Widerstandsänderung spiegelt Sorptionsfolgeprozesse auf oder im Metallfilm wider.

Verschiedene Eichmethoden (Impuls- und stationäre Eichung durch das Widerstandsthermometer oder den Metallfilm) zur Bestimmung der Kalorimeterkonstanten werden diskutiert. Als die geeignetste Methode erscheint weiterhin die Impulseichung über den Metallfilm.

Der Temperaturabfall nach einem durch die Sorption hervorgerufenen Temperaturanstieg im Kalorimeter vollzieht sich, je nach der Art des Sorptionssystems und der Meßtemperatur, langsamer als im Falle von Impulseichungen. Dies deutet analog zu den Widerstandsmessungen auf Sorptionsfolgeprozesse hin. Als ein signifikantes Beispiel dafür wird das Pd/H_2 -System angegeben.

Mit Hilfe eines verbesserten Auswertmodells können die Ab-

weichungen des Temperaturverlaufs bei der Sorption im Vergleich zu den Eichungen quantitativ erfaßt werden. Dieses Modell beschreibt die langsame Umlagerung der adsorbierten Teilchen aus einem Zwischenzustand in einen energetisch günstigeren Endzustand.

Ebenso kann dieses Modell auch die bei der Sorption auftretenden verschiedenartigsten Widerstandsverläufe qualitativ richtig wiedergeben.

Die Auswertung der kalorimetrischen Messungen mit Hilfe des Modells ergibt im Falle des Pd/H₂-Systems bei 273 K und für kleine Belegungen eine Adsorptionswärme von $98 \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Adsorptionswärme des Zwischenzustands kann bis zu 20 kJmol^{-1} darunter liegen und hängt wie der Anteil der langsamen Widerstandsänderung an der Gesamtwiderstandsänderung von den Filmeigenschaften ab. Die Geschwindigkeitskonstanten des Umlagerungsprozesses liegen zwischen $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Die Adsorptionswärmen fallen in der Nähe der Monoschicht stark ab.

Die Meßergebnisse im Falle des Pd/H₂-Systems bei 77 K werden mit denen von Löchner (21) verglichen. Unterschiede zwischen den rechnerisch ermittelten und den planimetrisch ermittelten Sorptionswärmen werden diskutiert. Die Genauigkeit der planimetrischen Auswertung wird durch die Stabilität der Gleichgewichtstemperatur im Kalorimeter bestimmt.

Die Adsorptionswärmen des Endzustands im Falle des Ni/D₂-Systems bei 273 K liegen nur um $4 - 8 \text{ kJmol}^{-1}$ über denen des Zwischenzustands.

Eine Erweiterung des Modells einerseits sowie die Entwicklung eines geeigneteren Thermostaten andererseits sollten auch die Auswertung der kalorimetrischen Untersuchungen von komplizierteren Reaktionen an der Oberfläche gestatten.

Lebenslauf

- 22.8.1951 geboren in Bad Kissingen als Sohn des Film-
vorführers und Elektrikers Klaus Pluntke
und dessen Ehefrau Annemarie, geb. Oley
- Sept. 1957-Juli 1961 Besuch der ersten 4 Klassen der Volks-
schulen in Erlangen und Fürth
- Sept. 1961-Juni 1970 Besuch der 9 Klassen des math.-naturwiss.
und neusprachl. Gymnasiums in Fürth
- 20.6.1970 Reifeprüfung
- Nov. 1970 Immatrikulation an der Univ. Erlangen-
Nürnberg für das Fach Physik
- Aug. 1971-Nov. 1972 Zivildienst
- Nov. 1972 Wiederaufnahme des Physikstudiums
- 15.2.1974 Diplom-Vorprüfung im Fach Physik
- Okt. 1975-Jan. 1977 Stud. Hilfskraft am Inst. f. Angewandte
Physik der Univ. Erlangen-Nürnberg
- Dez. 1975 Beginn der Diplomarbeit am Inst. f. Angew.
Physik der Univ. Erlangen-Nbg. unter Leitung
von Herrn Prof. Dr. E. Mollwo
- 25.3.1977 Eheschließung mit der med.-techn. Assisten-
tin Karin Raab aus Schweinfurt
- 20.5.1977 Beendigung des Physikstudiums mit der
Diplom-Hauptprüfung
- 1.6.-31.7.1977 Verwalter Wiss. Ass. am Inst. f. Angew.
Physik der Univ. Erlangen-Nürnberg
- Seit Aug. 1977 Wissenschaftl. Mitarbeiter am Inst. f.
Physikal. Chemie II der Univ. Erlangen-Nbg.
Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation
unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler

